



**FONCTIONNEMENT DES AQUIFERES
HETEROGENES : APPROCHE COUPLEE DE LA
MESURE IN SITU ET DE LA MODELISATION
HYDROGEOCHIMIQUE POUR LA
COMPREHENSION DES TRANSFERTS D'EAU
SOUTERRAINE DANS LES MASSIFS FISSURES**

Catherine Bertrand

► **To cite this version:**

Catherine Bertrand. FONCTIONNEMENT DES AQUIFERES HETEROGENES : APPROCHE COUPLEE DE LA MESURE IN SITU ET DE LA MODELISATION HYDROGEOCHIMIQUE POUR LA COMPREHENSION DES TRANSFERTS D'EAU SOUTERRAINE DANS LES MASSIFS FISSURES. Sciences de la Terre. Université de Franche-Comté Ecole doctorale ES, 2014. tel-01089203

HAL Id: tel-01089203

<https://theses.hal.science/tel-01089203>

Submitted on 1 Dec 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches

FONCTIONNEMENT DES AQUIFERES HETEROGENES :
APPROCHE COUPLEE DE LA MESURE IN SITU ET DE LA
MODELISATION HYDROGEOCHIMIQUE POUR LA
COMPREHENSION DES TRANSFERTS D'EAU
SOUTERRAINE DANS LES MASSIFS FISSURES

Présenté le 30 octobre 2014

par

Catherine Bertrand

Devant le jury composé de

Yves Guglielmi, Professeur, CEREGE Université Aix-Marseille, *Président du jury*

Bartolomé Andréo , Professeur, Université de Malaga, *Rapporteur*

Bertrand Fritz, Directeur de Recherches, UMR 7517, Université de Strasbourg, *Rapporteur*

Patrick Lachassagne, HDR, Responsable Environnement et Ressources en Eau, Evian les Bains,
Rapporteur

Jean-Philippe Malet, Chargé de Recherches, EOST Université de Strasbourg

Olivier Fabbri, Professeur, Université de Franche-Comté

Jacques Mudry, Professeur, Université de Franche-Comté

Avant-propos

Si la rédaction de mon mémoire d'HDR est une occasion de faire un point sur mes travaux, la rédaction des avant-propos me permet de faire un bilan plus personnel de ces « quelques années » qui se sont écoulées depuis le début de ma thèse de troisième cycle.

La formation universitaire que j'ai eue à Strasbourg m'a conduit naturellement à réaliser un doctorat en géochimie de la surface. Cette thèse effectuée en grande partie au BRGM à Orléans a été une première étape dans ma vie d'adulte en construction puisque c'est la première fois que je quittais mon Alsace pour aller vivre « dans la France de l'Intérieur ». Cela a été également une étape importante de la découverte du monde de la recherche qui m'a convenue puisque j'y suis restée. Je me suis investie dans la confrontation des données issues de la modélisation géochimique, en plein essor à l'époque, et des données issues de l'expérimentation. C'est ce qui m'avait attirée dans ces travaux : contraindre les modèles par des données réelles, ligne directrice que je n'ai pas quittée depuis. Mes travaux au CEA de Bruyères-le-Châtel ont été une suite logique car également centrés sur la calibration de paramètres nécessaires à la validation des modèles géochimiques.

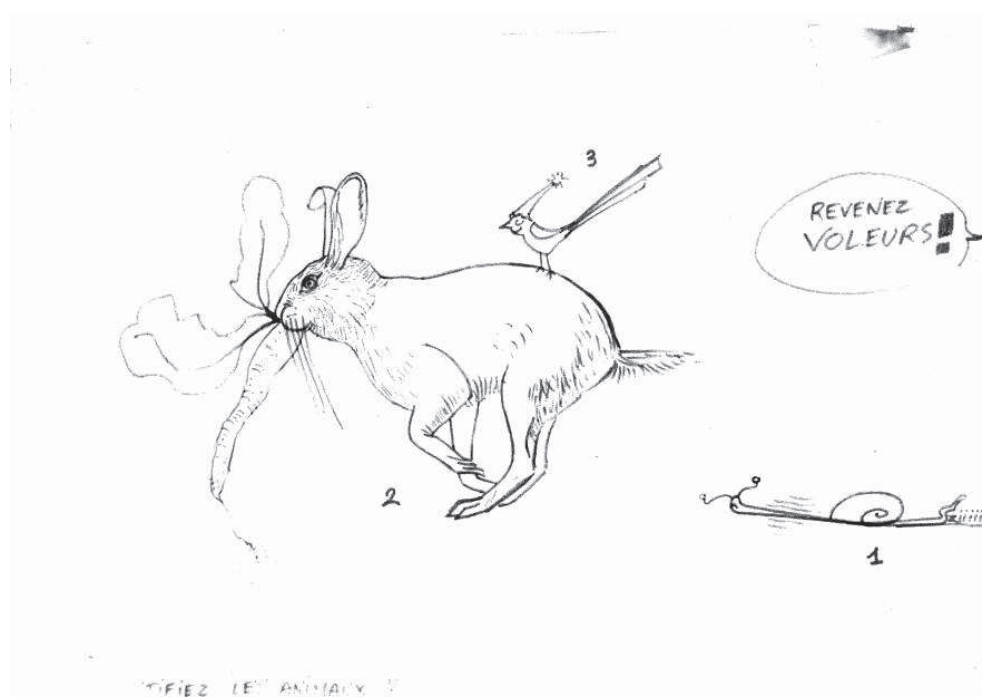
Et puis ...

J'ai été accueillie au laboratoire de Géologie Structurale et Appliquée de l'Université de Franche-Comté par une équipe de fous furieux. Et là, je me suis dit « mais qu'est-ce que je fais ici ? ». Quoiqu'il en soit, j'ai quand même évité une intoxication au monoxyde de carbone qui a failli décimer l'équipe des hydrogéologues de Besançon mais pas l'effraction d'un gymnase à 2h du matin pour dormir sur un tatami qui ne sentait pas bon. Et je suis restée.

Pour les géologues bisontins, il y a eu l'époque des laboratoires sur deux sites (la Bouloie et la Place Leclerc), qui différençaient la Géologie Fondamentale de celle de la géologie appliquée.

Et puis ...

Un jour nous avons aussi rejoint le site de la Bouloie....



Pour moi il y a également eu deux époques :

- L'Ere du tsunami guglielmia mama mia d'Yves, qui m'a fait découvrir la problématique des instabilités de versant et la force de l'outil hydrochimique dans l'aide à la compréhension des écoulements souterrains. Fini les expérimentations en laboratoire, il était temps de changer d'échelle. Mais Yves est toujours en avance, trop vite pour moi. Il n'empêche que j'en ai appris des choses à son contact.
- L'Ere de la Force Tranquille de Jacques, plus calme où tout était sous contrôle. Quand je dis plus calme, c'est un doux euphémisme, en tout cas à un rythme qui me convenait mieux. Nous avons travaillé ensemble et toujours sereinement sur des projets qui nous tenaient à cœur. Jacques, à toi aussi je dois beaucoup.

Le labo d'hydro, c'est également Sophie avec qui c'est vraiment un plaisir de travailler dans tous les domaines de notre métier. J'aime sa rigueur et son sens de l'humour.

Toute cette activité que nous avons imaginée n'a pu se faire que grâce à MON REGENT. C'est super gentil Bruno, de vouloir prendre ta retraite en 2030. C'est promis nous ferons notre pot de départ ensemble. Trêve de plaisanteries, Bruno a été un pilier de voûte de ce laboratoire. Il n'est pas encore parti qu'il me manque déjà. Bruno, merci pour tout.

Merci également à Claire Pamart qui a été remplacée par Caroline Merrey-Amiot puis

Marguerite Goetghebeur-Perrey et enfin Christophe Loup qui ont assuré le côté analytique. Sans leur compétence et leur bonne humeur, je ne sais pas ce que nous aurions fait de toute l'eau que nous leur avons ramenée.

Un grand merci à tous mes collègues (par ordre alphabétique de ma vieille liste téléphonique), Vincent, Martine, Nicolas, Delphine, Olivier, Philippe, et Philippe, James, Patrick, et Patrick, Jean-Pierre, et Jean-Pierre, Marc, Christian, Pierre et Anne-Véronique avec qui travailler est un plaisir et qui m'ont acceptée (ou pas) avec mes humeurs (qui sur une échelle style pH) varie de 7 à 7. Je pense également à Michel Rossy, Nicole Morre-Biot Patrick Gaviglio, Chantal Wackenheim et Hervé Grisey.

Je ne voudrais pas oublier toutes les personnes qui nous facilitent au quotidien le travail administratif et technique : Serge André, même si tu es parti depuis un certain temps, ton ancien bureau sent encore le vieux tabac, Annie Bouchez, Marie-Jo Manfredi, Gisèle Thor, Céline Guillemot, Christelle Robbe, Annie Martin, Blandine Delaby et Didier Convert-Gaubier. Et bien sûr Sylvie Costille-Varey, Cristina Ramos et Nathalie Puillet ainsi que Jean-Daniel Tissot et Charles-Henri Falconnet à qui je crée bien des soucis.

Merci à tous les étudiants et ATER que j'ai croisé sur mon chemin. Je pense en particulier à Arnaud, Stéphane et Aurélien ainsi que Jean-Baptiste et Nicolas, qui malgré le fait qu'ils soient hydrogéologues, ne boivent pas que de l'eau, ce qui rend nos trouvailles et retrouvailles plutôt sympas.

Et puis..

Il y a les membres du jury qui ont bien voulu se déplacer, pour certains jusque dans le grand nord de l'Europe où se situe Besançon.

Tout d'abord merci à Patrick Lachassagne, Bartoloméo Andréo-Navarro et Bertrand Fritz qui ont bien voulu accepter de juger mon travail. Une pensée particulière pour Bertrand qui a été mon directeur de thèse et que je remercie encore de m'avoir fait confiance il y a plus de 20 ans. Je suis ravie de continuer à travailler avec Bartolomé, à la seule différence que je n'irai plus à Malaga en fourgon pour 4 jours de déplacement. Et oui, je vieilli mal. J'espère également avoir donné envie à Patrick Lachassagne de collaborer dans le futur avec l'équipe bisontine.

Merci à Yves Guglielmi d'avoir accepté la présidence de ce jury et d'avoir animé une discussion passionnante, mais je n'étonne personne en écrivant cela.

Enfin Jean-Philippe Malet, Olivier Fabbri et Jacques Mudry ont parfaitement rempli leur mission d'examineur et je les en remercie. J'ai rencontré Jean-Philippe par l'intermédiaire de mes collègues d'Avignon, et dont j'ai rapidement apprécié la rigueur scientifique et la simplicité des relations humaines. Je suis heureuse que notre collaboration se poursuive au travers de l'OMIV. Quant à Olivier, compagnon des premiers jours à la Place Leclerc, je ne désespère pas de te mettre à l'eau. Jacques, profite bien de ta retraite. Si ce mémoire a vu le jour, c'est bien parce que tu m'as démontré que j'en étais capable et pour une fois tu avais raison.

Et

La famille, bien sûr

Valérie et Jean-Mi, depuis le temps je n'ai pas réussi à vous lasser, j'en suis la première étonnée. En tout cas de copain de fac vous êtes passé à une dimension supérieure et c'est moi qui suis chanceuse.

Je suis également chanceuse d'avoir ma mère qui, le jour de ma soutenance a oublié sa tablette (ce n'était pas le moment, Moman), Eric et Danièle, Agnès et Claude, Marie et Bastien et la génération suivante ainsi que mes gendres (j'adore cette expression), je ne vous échangerais pas contre deux barils de lessives.

La nouvelle nouvelle génération s'appelle Maël. Il croque la vie à « quatre dents » et s'épanouit en compagnie de son frère, de ses parents, de ses oncle et tantes. Yannick et Alexandre, je vous souhaite de vous épanouir dans la vie que vous vous construisez.

Et

Toute ma vie, assurément

Hubert, main dans la main, continuons à avancer ensemble,
peu importe vers où, allons-y.

Anna et Marine, votre force c'est d'être deux, votre force c'est d'être unique,
je pense que vous ferez de belles choses de votre vie.
J'ai confiance, vous réussirez votre quête de l'Absolu et je serais à vos côtés.

-« Dit, ma petite maman, et si on jouait ? »
- « Encore une bonne idée, mon petit Délou, jouons,
Il me reste une vie pour cela. »

Table des matières

Dossier scientifique	9
1 Curriculum vitae.....	9
1.1 Situation administrative	9
1.2 Diplôme et Formation	9
1.3 Carrière.....	10
1.4 Responsabilités collectives	10
1.5 Activités d'enseignement	11
1.6 Participation au fonctionnement du parcours hydrogéologie du Master de Géologie Appliquée	13
1.7 Participation au fonctionnement des Etablissements d'Enseignement Supérieur.....	13
1.8 Expertises scientifiques	14
1.9 Organisation colloques, conférences, journées d'étude.....	14
2 Animation de la recherche	15
2.1 Parcours scientifique	15
2.2 Responsable de projets scientifiques : élaboration et rédaction de projets, recherche de financement monde industriel/public, rédaction de rapports de fin de contrat.....	16
2.3 Participation à des programmes de recherche	16
2.4 Fonctionnement du laboratoire d'hydrogéologie.....	17
2.5 Encadrements-co-encadrements de travaux de recherche	18
2.6 Réseaux de recherche	19
2.7 Echanges internationaux.....	20
2.8 Diffusions des résultats de la recherche en direction du public	20
3 Liste des travaux	20
3.1 O - Ouvrages individuels et collectifs :	20
3.2 A- Publications dans des revues scientifiques à comité de lecture :.....	21
3.3 B- Publications nationales avec comité de lecture :.....	23
3.4 CI : Conférences internationales à comité de lecture et actes publiés.....	23
3.5 CN : Conférences nationales à comité de lecture et actes publiés :	26

3.6	Publications didactiques et non référencées	27
	<i>R : Rapports scientifiques</i>	27
	<i>C : Conférences invitées et séminaires</i>	28

Fonctionnement des aquifères hétérogènes : Approche couplée de la mesure in situ et de la modélisation hydrogéochimique pour la compréhension des transferts d'eau souterraine dans les massifs fissurés..... 31

4 Préambule..... 31

5 Les aquifères des milieux fissurés 34

5.1 Les milieux fissurés 34

5.2 Ecoulements dans les milieux fissurés à double perméabilité..... 37

5.3 Minéralisation de l'eau des milieux fissurés 40

5.4 Les zones ateliers..... 43

6 Mouvements de fluides et processus hydrochimiques..... 48

6.1 Caractérisation du signal d'infiltration dans les aquifères hétérogènes..... 49

6.2 Caractérisation des transferts au sein de l'aquifère 51

6.2.1 Epikarst-Zone Non Saturée/ Zone Saturée..... 53

6.2.2 Socle instable/socle stable 54

7 Mouvements de fluides et modélisation géochimique..... 56

7.1 Les modèles géochimiques : de l'expérimental en laboratoire au terrain..... 57

7.1.1 Calage des paramètres des modèles..... 57

7.1.2 Stratégie de modélisation 59

7.2 Apport de la modélisation à la compréhension des écoulements..... 62

7.2.1 Ecoulement et colmatage (R6, R7, R9) 62

7.2.2 Mécanisme d'acquisition de la chimie de l'eau ;..... 62

8 Conclusion- 67

9 mesures et observables 71

9.1 Mesures 71

9.2 Observables 73

10 Perspectives 77

10.1 Hydrochimie et couplage avec un modèle de transport réactif..... 77

10.2 Hydrochimie et couplage hydromécanique 78

10.3	Hydrochimie et transfert de matière	79
	Bibliographie.....	81
	Liste des figures.....	95
	Liste des tableaux.....	95
	Annexe.....	97

Dossier scientifique

1 CURRICULUM VITAE

Nationalité française

Née le 1er juillet 1964

Mariée, 3 enfants (1992, 1995, 2002-2007)

Coordonnées professionnelles

UMR 6249 Chrono-environnement-Université de Franche-Comté

16 route de Gray, 25 030 Besançon cedex

Tel : +33 (3) 81 66 65 49

catherine.bertrand@univ-fcomte.fr

1.1 Situation administrative

Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté, UFR Sciences et Techniques depuis le 1/10/1997

rattachée à l'EA2642 de novembre 1997 à décembre 2007

rattachée à l'UMR Chrono-Environnement 6249 depuis janvier 2008

rattachée à la section 36 (Terre solide : géodynamique des enveloppes supérieures, paléobiosphère)

1.2 Diplôme et Formation

1997 *Master spécialisé en Maîtrise des déchets*, Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg

1992 *Doctorat de l'Université L. Pasteur de Strasbourg*, collaboration entre le Centre de Géochimie de la Surface (Unité propre du CNRS) et le Bureau de Recherche Géologique et Minière d'Orléans, mention Très Honorable, félicitations du Jury
"Etude expérimentale et modélisation thermodynamique et cinétique de l'altération hydrothermale d'un grès"

Jury : C. Roques-Carme, D. Jeannette, JF Sureau, Y. Gueguen, B. Fritz (Directeur de Thèse)

- 1988 *DEA de Géochimie de la Surface* (mention AB), Institut de Géologie de Strasbourg
- 1986-1987 *Licence et Maîtrise de Géologie Fondamentale et Appliquée* (mention AB), Institut de Géologie de Strasbourg
- 1985 *DEUG B* Université Louis Pasteur Strasbourg
- 1983 *Baccalauréat* série C, Académie de Strasbourg

1.3 Carrière

- 2011-2014 Maître de conférences à **l'UFR ST, Université Franche-Comté**, UMR 6249 ChronoEnvironnement, (Direction D. Gilbert) rattachée au thème « Terre Climats Société » (Resp. O. Fabbri)
- 2008-2011 Maître de conférences à **l'UFR ST, Université Franche-Comté**, UMR 6249 ChronoEnvironnement, (Direction H. Richard) rattachée au thème « Interactions et transferts dans la biogéosphère » (resp. D. Marquer)
- 1997-2007 Maître de conférences à **l'UFR ST, Université Franche-Comté** (EA2642, Déformation Ecoulement transfert, Directions J. Mudry, P. Gaviglio puis D. Marquer)
- 1993-1996 Chercheur post doctoral **CEA** (Bruyères-le-Châtel)
- 1991-1993 ATER à **l'Université Louis Pasteur de** Strasbourg
- 1989-1991 Allocataire, thèse de Doctorat à **l'Université Louis Pasteur de Strasbourg** - collaboration **BRGM-CNRS**

1.4 Responsabilités collectives

Au cours de ma carrière, j'ai participé (entre autres) aux tâches collectives comme :

- Responsable du laboratoire d'hydrogéologie et chimie des eaux du thème 1 de l'UMR Chrono-Environnement, depuis mon intégration à l'UFC:
- Référente de Bruno Régent, technicien du laboratoire d'hydrogéologie et chimie des eaux
- Co-directeur des études de la filière de master professionnelle (2008-2010, période intérimaire en remplacement de J.M. Quenardel),
- Comité de direction du CMI de Géologie Appliquée (depuis 2012),
- Responsable du parcours hydrogéologie du CMI Géologie Appliquée
- Participation à la rédaction des maquettes d'enseignement (CMI, Licence professionnelle Analyses Chimiques)

1.5 Activités d'enseignement

Mon enseignement a évolué au cours de ma carrière. Jusqu'en 2005, j'intervenais en premier cycle avec des enseignements de base (camps de terrain, cartographie, pétrographie, outils informatiques) et des enseignements spécialisés en hydrochimie et géologie de l'environnement (déchets et pollution).

Puis, mon enseignement a évolué avec un investissement plus important dans la filière professionnalisante du master de Géologie Appliquée, notamment par un enseignement intégré cours-TD-TP en hydrologie-hydrogéologie : hydrogéochimie, protection et gestion des ressources en eau, dépollution. Dans les deux derniers domaines, j'organise des visites de sites et chantiers afin d'illustrer l'enseignement théorique. Cela permet également aux étudiants de rencontrer des professionnels et d'établir des contacts.

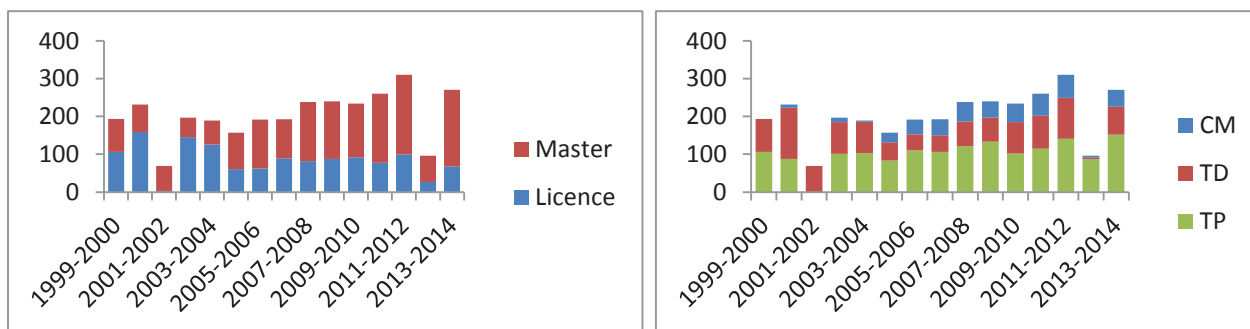
Pratique de terrain en hydrogéologie - Mise en situation professionnelle :

Chaque année, dans le cadre d'un module « pratique de terrain » j'organise mon enseignement autour de cas pratiques rencontrés en hydrogéologie. Il s'agit de mettre les étudiants en situation professionnelle.

Ces enseignements demandent de ma part un fort investissement pour plusieurs raisons, il faut chaque année découvrir des sites d'étude qui puisse convenir aux étudiants. Cela nécessite également une bonne gestion du matériel à disposition des étudiants.

Parallèlement je continue à m'investir dans le premier cycle, surtout en premier semestre de la L1 où j'ai créé un TP hydrogéologie. Les étudiants découvrent, à partir d'un modèle analogique, les écoulements d'eau au sein d'une nappe phréatique (calcul du coefficient de perméabilité, visualisation des effets d'une pluie sur la recharge d'un aquifère, visualisation de la migration d'un polluant dans l'aquifère).

Actuellement la majorité de mon enseignement se fait en master professionnel (Géologie Appliquée, Qualité des eaux, Traitements), en formation initiale présentielle. J'effectue le plus grand nombre de mes heures d'enseignement en TP, puis en TD, pour un nombre d'heures qui avoisine en moyenne 250hEDT par an. Les deux années à faible volume horaire correspondent à un congé de maternité (2002) et à 6 mois de CRCT (2012)



Jusqu'en 2004, j'ai également enseigné dans d'autres universités (cf liste ci-dessous). Vu mon investissement pédagogique dans ma propre université, j'ai stoppé ces interventions extérieures.

UFR STGI Montbéliard (2000 (6h) ; 2003, 2004, 8h)

DEUG Génie l'environnement 1^{ère} année : TD, TP Lecture de paysage, cartographie

Université Bourgogne (2000, 2001 ; 8h)

DEA Principe de la modélisation géochimique

Nancy (1999, 2001, 4,5 h)

Ecole Nationale des Mines de Nancy, 3^{ème} année : cours sur le principe de la modélisation géochimique

Université Nice (2001, 6h)

DEA gestion de la Planète : modélisation géochimique, hydrochimie

UFR SLHS Besançon (2003, 2004 ; 10h puis 44h)

IUP Génie de l'environnement : 1^{ère} année : cours, TD, TP Lecture de paysage, cartographie, 2^{ème} année hydrogéologie et déchets, 3^{ème} année suivi des étudiants en entreprise, encadrement des mémoires de stage

Université Technologique de Troyes (2004, 18h)

Master Management Environnemental et Développement Durable, hydrogéologie, cartographie hydrogéologique, hydrochimie)

UFR ST Besançon (depuis fin 1997, temps plein)

Licence sciences de la terre : TD géologie générale, TP outils documentaires, TP hydrogéologie, encadrement de mémoires de TER

Licence professionnelle Lons le Saunier (1999-2005, 4h): Stockage des déchets

Licence professionnelle Analyse chimique (depuis 2011, 13h) prélèvements et analyse de la matrice eau

Master professionnel Géologie appliquée 1^{ère} année : cours, TD, TP : hydrogéochimie, métrologie de terrain en hydrogéologie, encadrement de mémoires techniques de master pro, suivi des apprentis en entreprise.

Master professionnel Géologie appliquée 2^{ème} année : cours, TD, TP de protection et gestion des ressources en eau, Déchets et pollution, Mise en situation professionnelle ; camps de terrain hydrogéologie, animation de projets professionnels, encadrement de mémoires professionnels de Master pro, suivi des apprentis en entreprise.

Master professionnel QuEST (Qualité des Eaux, traitements) : Cours et TD hydrochimie et éléments polluants, encadrement de mémoires de Master pro (1 par an depuis 2009).

Master recherche Vie-Terre-Environnement-Santé-Société : Hydrochimie, métrologie en hydrogéologie. Co-encadrement de mémoires de master recherche (1 par an environ depuis 2002)

1.6 Participation au fonctionnement du parcours hydrogéologie du Master de Géologie Appliquée

Je coordonne l'équipe pédagogique qui intervient dans le cursus du CMI de Géologie Appliquée, je m'assure du bon fonctionnement de la filière, (contenus pédagogiques, interventions des professionnels extérieurs à l'université).

Je m'engage également dans le bon fonctionnement de la recherche d'apprentissage des étudiants, notamment en les aidant dans leur recherche d'une entreprise selon leur projet professionnel (CV, lettre de motivation, aide à un futur entretien)

Je m'assure du renouvellement du matériel pédagogique, notamment par la rédaction de demande d'investissement auprès du CFA-Sup.

1.7 Participation au fonctionnement des Etablissements d'Enseignement Supérieur

Conseils

2014 Membre élue du Conseil de l'OSU THETA

Membre élue du Conseil de département de Géosciences

2012-2014 Membre nommée du Comité Scientifique de l'UMR Chrono-Environnement

Commissions de spécialistes

2001-2004 35-36^{ème} section, Université de Franche-Comté, membre suppléant élue

2004-2007 35-36^{ème} section, Université de Franche-Comté, membre titulaire élue

35-36-67^{ème} section, Université de Bourgogne, membre suppléant élue

2012 35-36-67^{ème} section, Université de Bourgogne, membre titulaire, nommée

2013 35-36^{ème} section, Université d'Avignon, membre titulaire, nommée

2014 35-36^{ème} section, Université de Bordeaux, membre titulaire, nommée,

35-36^{ème} section, Université de Franche-Comté, membre titulaire nommée

1.8 Expertises scientifiques

Expertises

2009 : Expertise EDF-GEH Jura-Bourgogne Détermination de l'origine de la fuite mise en évidence lors des tournées d'inspection faites par le groupement EDF de Bois de Cure

2012 : Expertise au sein de l'OMIV : Mise en place d'un protocole de mesures hydrochimiques dans le cadre de l'observatoire

Editions

Relecteur occasionnel d'articles de revues B : Sécheresse (Paris)

Editeur des actes des colloques internationaux d'hydrogéologie en pays calcaire à Besançon (2001),

Co-Editeur chez Springer Verlag, New York avec J. Mudry et F. Zwahlen : Edition spéciale Environmental Earth Sciences, (2013), à venir Edition spéciale de Carbonates & Evaporites et d'un livre de la collection Springer Environmental Earth Sciences Book Series (2014).

Jurys de thèse

2011 : examinateur- Thèse de Doctorat Latifa Bouragba, Université Franche-Comté

2013 : examinateur –Thèse de Doctorat Elise Grisey, Université Franche-Comté

2013 : examinateur – Thèse de Doctorat Pierre-Olivier Bruna, Université Aix-Marseille

1.9 Organisation colloques, conférences, journées d'étude

2001 : Hydrogéochimie et hydrodynamique des fluides, liées aux déformations transitoires de la croûte terrestre - Séance spécialisée de la Société Géologique de France autour de 3 thèmes : mouvements gravitaires, volcans, séismes, Besançon.

2008 : Journée scientifique : La post-exploitation des ISDND-Décembre 2008. Co-organisation LCE et ADEME

2011 : Organisatrice et éditrice scientifique des actes avec J. Mudry et François Zwahlen du 9ème colloque d'Hydrogéologie en Pays Calcaire / 9th conference on limestone hydrogeology, Besançon (1-3 septembre 2011) : Comité scientifique et Comité d'organisation. (sites.google.com/site/h2karst/) : **138 résumés**, venus de 21 pays. Ce colloque franco-suisse est devenu, au fil des années, l'une des manifestations régulières majeures sur ce thème dans le monde (avec Bowling Green, USA ; Antalya, Turquie ; Malaga, Espagne)

2013 : Participation à l'organisation du congrès de la SIM (Société de l'Industrie Minérale). Co-organisatrice avec D. Cazaux (SOLVAY) de l'excursion « La route du sel ». Présidente de la session plénière « Traitement des eaux de process, matériels et techniques »

2014 : International Symposium on Karst (ISKA) Malaga : A terme, les colloques H2karst ISKA vont fusionner pour former EuroKarst, dont je serai une des principales organisatrices avec mes collègues suisses et espagnols.

2 ANIMATION DE LA RECHERCHE

Coordinatrice de plusieurs projets scientifiques

Co-encadrement d'un contrat post-doctoral, de trois thèses de Doctorat et de 12 stages de DEA/master recherche

2.1 Parcours scientifique

Au cours de mes 3 années de thèse qui se sont déroulées entre le BRGM et le Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg, ma thématique de recherches était centrée sur l'expérimentation en laboratoire des interactions eau-roche sédimentaire. L'objectif de ces recherches était de contraindre les modèles géochimiques par la détermination de paramètres nécessaire à la validation de modèles géochimiques.

Les travaux entrepris lors de mon contrat post-doctoral au Laboratoire de Détection et de Géophysique (LDG) de la Direction des Applications Militaires se sont essentiellement focalisés sur la détermination de la surface réactive d'une roche dans son milieu naturel dans le but de mieux contraindre les paramètres des modèles géochimiques. Effectivement, dans le cadre des activités du LDG, dont l'une des missions est de prévoir à court, moyen et long terme la migration des produits radioactifs issus des essais nucléaires et déposés dans le massif de Mururoa, des approches expérimentales en laboratoire et sur le terrain ainsi que des approches théoriques de simulations numériques sont développées en parallèle.

Depuis mon intégration dans l'Equipe d'Accueil 2642 de Besançon, puis dans l'UMR Chrono-Environnement, j'ai orienté mes activités de recherche selon deux axes :

- le traçage géochimique des interactions eau-roche à l'échelle du massif,
- le couplage de la mesure *in situ* du signal chimique des eaux et analyse pétrographique des roches du massif et des structures existantes et de la modélisation numérique des interactions eau-roche

L'objectif de ma recherche est d'étudier les circulations de fluides actuelles ou à court terme, en traçant les écoulements et en définissant les mécanismes de transport enregistrés par les marqueurs chimiques et minéralogiques. La démarche adoptée consiste à confronter le signal chimique des eaux prélevées à différentes sources du massif à celui des phases solides afin de retracer le parcours des fluides en fonction de la pétrographie des roches rencontrées lors du transit et d'évaluer les effets de cette circulation à partir de modèles géochimiques.

2.2 Responsable de projets scientifiques : élaboration et rédaction de projets, recherche de financement monde industriel/public, rédaction de rapports de fin de contrat

Projets de Recherche avec l'industrie

1998-2003 INERIS : Impact environnemental sur la qualité des eaux lors de la fermeture des mines (Responsable de programme)

1999-2000 EDF-CNEH (Centre National d'Etudes Hydrauliques ; G. CASTANIER et G. CHASSARD) : Interprétation des débits de fuite dans les appuis rocheux du barrage de Vieux-Pré (Vosges) et de Vouglans (Jura) par des mesures hydrochimiques (co-responsable du programme avec Y. Guglielmi)

2002-2004 EDF-CNEH (G. CASTANIER et G. DEVEZE) : Interprétation des débits de fuites dans les appuis rocheux des barrages de Laparan (Ariège) et de Vouglans (Jura) par des mesures hydrochimiques (**responsable du programme**)

2013 : BRGM : SR de Besançon : Evaluation des pollutions naturelles et anthropiques sur les substrats eau et sols dans le territoire de Belfort. **Responsable universitaire de la convention**

Porteur de projets universitaire

BQR-Région :

Nombreux projets qui ont permis de développer le laboratoire d'hydrogéologie (automatisation de la chaîne d'analyse des anions, carotteuse, chromatographie des éléments fluorescents).

2010-2011-2013 : Porteur de projets Région

2010 : Projet BQR en soutien de l'ANR SLAMS : analyses chimiques

SRO : Soutien à la recherche de l'Observatoire des Sciences de l'Univers

2012 : Hydrochimie Ecoulement et Instabilités de Versants

2013 : Quantification de la dégradation mécanique et chimique du versant instable de Séchilienne : approche géologique, hydromécanique et hydrochimique

2.3 Participation à des programmes de recherche

PNRN dans le thème « Aléas gravitaire »

1998- Approche hydrogéologique, géochimique et géophysique des relations transferts d'eau souterraine - mouvement de terrain. **Collaboratrice, participation à la rédaction du programme.**

2000- Mesure et modélisation des effets du couplage hydromécanique et hydrogéochimique dans les mouvements de versants rocheux fracturés de grande ampleur. **Collaboratrice, participation à la rédaction du programme.**

2002- Approche géomécanique du comportement mécanique, hydromécanique et hydrogéochimique des mouvements de versants rocheux. **Participante**

ACI dans le thème « Catastrophes Naturelles »

2000- Mesure et modélisation couplées des précurseurs sismiques « Déformations-niveaux de nappes-géochimie des eaux » : mise en place d'une méthodologie issue des expériences sur le site de Coaraze en zone à sismicité modérée (Alpes Maritimes, 06) : **Participante**

ANR STABROCK :

2006-2008 : Impact des changements climatiques sur la stabilité des fronts rocheux : Observation, Expérimentation et Modélisation. **Participante et co-rédactrice de la synthèse hydrogéologique.**

ANR SLAMS :

2010-2013 : Etudes Multidisciplinaires du Mouvement de Séchilienne : aléa, risques associés et conséquences socio-économique : **responsable** de la partie « Hydrogéologie » : mise au point d'un modèle hydrogéologique global; et remise d'un rapport de synthèse. Cette partie est incluse dans la tâche 2 « Compréhension des effets des mouvements de fluides et des couplages hydromécaniques associés sur les processus de déstabilisation du glissement de terrain de Séchilienne. » du programme..

2.4 Fonctionnement du laboratoire d'hydrogéologie

Les financements obtenus par ces différents projets (coordinatrice ou participante) ont permis :

- De faire fonctionner le laboratoire d'hydrogéologie, de renouveler le matériel d'analyse (changement de l'absorption atomique, hotte aspirante), d'améliorer la chaîne d'acquisition de la chaîne HPLC par l'achat d'un passeur automatique et enfin d'équiper celui-ci d'une chaîne d'acquisition du carbone organique COT et de la mesure de la fluorescence par chromatographie.
- d'équiper le site de Fertans (25) avec comme valorisation de la recherche, d'une part des publications internationales et d'autre part, l'intégration de l'équipe des hydrogéologues, associés au sein de l'OSU-THETA, dans un programme EQUIPEX. Dans ce programme, le projet CRITEX a pour objectifs de décrire le fonctionnement hydrologique, hydrogéologique et géochimique des bassins versants sélectionnés et représentant des contextes variés (roches, sols, végétation, climat, activités humaines, etc.) afin de mieux comprendre les effets du changement climatique sur l'avenir de la planète.

Par ailleurs, plusieurs travaux de master recherche ont pu être réalisés par symbiose avec le milieu industriel.

2.5 Encadrements-co-encadrements de travaux de recherche

Post Doc

2011- **Federico CERVI** (Italien) : Geochemistry & hydrochemistry of clay-rich landslides, co-encadrement par Vincent MARC (UMR EMMAH, Avignon), et Jérôme GAILLARDET (IPGP). Contrat d'un an (2010-2011). Publication soumise à J. of Hydrology + une communication l'EGU

Thèses

2002-2005- **Arnaud CHARMOILLE**, Traçage hydrochimique des interactions hydrauliques et mécaniques entre les volumes perméables et peu perméables au sein des aquifères fracturés carbonatés. Actuellement Ingénieur à l'INERIS. Directeurs de thèse Y. GUGLIELMI et J. MUDRY Co-encadrement : C.BERTRAND

2003-2006 **Stéphane BINET**, L'hydrochimie, marqueur de l'évolution à long terme des versants montagneux fracturés vers les grands mouvements de terrain. Actuellement Maître de Conférences à l'Université d'Orléans. Directeurs de thèse Y. GUGLIELMI et J. MUDRY Co-encadrement : C.BERTRAND

2010-2014 **Aurélien VALLET** (en cours de rédaction, soutenance prévue premier semestre 2014), Mouvements de fluides et processus de déstabilisation des versants alpins Approches hydrogéochimiques par le traçage naturel Directeur de thèse J. MUDRY Co-direction : C.BERTRAND

Master/DEA

Encadrement de stages de DEA

Au Laboratoire de Détection et de Géophysique du CEA/DAM à Bruyères-le-Châtel.

1994- **Hélène SERRA** : "Percolation de fluides hydrothermaux en milieu poreux et fissuré"

A l'Université de Franche Comté

1998 **Dorothée LEFORT** "Suivi de l'ennoyage des lacs miniers HBCM, Unité d'exploitation de Blanzey-Montceau-les-Mines "

1999 **Magalie HOCHART** : Hydrogéologie d'un site minier en cours de réaménagement. Caractérisation des différents réservoirs et leurs échanges. Co encadrement Y. Guglielmi

2000 **Jean-Marie FERREUX** : Relargage de l'arsenic par lixiviation de terrains houillers après combustion. Co encadrement M. Steinmann et C. Dubois

2001 **Arnaud CHARMOILLE** : Modélisations thermocinétiques avec écoulement des interactions eau-roche dans le versant de la Clapière. Co encadrement Y. Guglielmi

2002 **Emilien BELLE** : Evolution du fonctionnement physico-chimique et biologique de lagunes d'épuration, traitant les lixiviats de décharges d'ordures ménagères. Co encadrement J. Mudry

2004 **Emilie THIEBAUD** : Flux d'infiltration dans la zone non saturée du karst (Laboratoire Souterrain à Bas Bruit-Rustrel) Co encadrement J. Mudry

Encadrement de stages de Master

2005 **David BAILLY**, Apport de la simulation hydrodynamique 3D à la compréhension des écoulements dans les massifs carbonatés fracturés. Application à l'entretien d'ouvrages hydro-électriques, le barrage de Vouglans, Jura, 39. a poursuivi par une thèse à Toulouse. Co encadrement Y. Guglielmi

2008 **Kévin ETIEVANT**, L'hydrogéochimie, marqueur des flux d'infiltration dans un versant instable. Sites des Rochers de Valabres (Mercantour) et des Ruines de Séchilienne (Belledonne). Co encadrement J.Mudry

2009 **Louise BEURAUD** (M1) : Caractérisation des néoformations dans des roches carbonatées issues du barrage de Vouglans, et leurs implications potentielles dans les écoulements.

2010 **Nicolas FORAZ** : Caractérisation de l'infiltration dans un petit système karstique. Site expérimental de Fertans (Plateau d'Amancey, 25) Co encadrement JB Charlier et J. Mudry

2013 **Cécile BAUDEMENT** : Quantification de la dégradation mécanique et chimique d'un versant instable : approche géologique, hydromécanique et hydrochimique (Versant instable de Séchilienne, Isère, 38). Co encadrement Y. Guglielmi et F Cappa

2.6 Réseaux de recherche

- Collaborations nationales

Université de Provence : Yves Guglielmi,

IPG : Jean-Philippe Malet (IPG Starsbourg), Jérôme Gaillardet (IPG Paris)

Géoazur, Sophia Antipolis : Frédéric Cappa, Thomas Lebourg

LGIT, Grenoble: Jean-Robert Grasso

Université Avignon : Vincent Marc, Christophe Emblanch

Université Orléans : Stéphane Binet

BRGM, Montpellier : Jean-Baptiste Charlier

CETE, Lyon : Marie-Aurélié Chanut

- Collaborations internationales

University of Technology, Delft (The Netherlands) : Thom Bogaard ,

EPF Lausanne : Cornelia Brönnimann

Université de Malaga (Espagne) Bartolomé Andréo

2.7 Echanges internationaux

Accueil d'étudiants de l'université de Malaga : Maria Perez Rodriguez (master) ; Pablo Jimenez Juberias, Matias Mudarra Martinez, Juan-Antonio Barbera (doctorants)

2.8 Diffusions des résultats de la recherche en direction du public

2009 : La nuit des chercheurs, Besançon

2010-2011-2012-2013 -2014: 1 classe / 1 chercheur, lycées et collèges

2011 : Fête de la Science : bar à eau à Nans sous Ste Anne (25)

2012 : Conférence à la Société d'Histoire Naturelle du Doubs

2013 : Animation autour de l'eau Fougerolles (70)

2014 : Emissions radiophoniques, France Bleu Besançon dans le cadre des « 2 heures du temps à Besançon », Radio-Campus dans le cadre de « l'actualité universitaire et les laboratoires »

3 LISTE DES TRAVAUX

3.1 O - Ouvrages individuels et collectifs :

- O1- CHARLIER J.B., MUDRY J., BERTRAND C. & FORAZ N. (2010) Use of dissolved organic carbon to characterize infiltration in a small karst system in the French Jura mountains (Fertans), *Advances in research in karst media*: 151-156, Springer.
- O2- MARC V., DEBIECHE T.-H., GAREL E., de MONTETY V., CERVI F., CRAS A., COGNARD-PLANCQ A.-L., EMBLANCH C., BERTRAND C., RUY S., BOGAARD T.A., MALET J.-P. & KLOTZ S. (2011) Comportement hydrologique et hydro-géochimique des versants marneux de Terres Noires. *Les cahiers de Seolane*, 1, p. 43-46. Ed. SEOLANE, Barcelonnette, 2011 ISBN 978-2-9540080-0-4
- O3- MUDRY J., BERTRAND C. & ZWAHLEN F. (2013) Introductory Editorial Besançon—karst aquifers topical issue Besançon- *Environmental Earth Sciences* DOI 10.1007/s12665-013-2871-4
- O4- BERTRAND C., GUGLIELMI Y., DENIMAL S. & MUDRY J (2015) In Situ Study of hydrochemical response of a fractured-layered carbonate regional aquifer: Comparative analyses of natural infiltration and artificial leakage in a large dam lake (Vouglans, Jura, France). B. Andreo et al. (eds.), *Hydrogeological and Environmental Investigations, in Karst Systems*, *Environmental Earth Sciences* 1, DOI 10.1007/978-3-642-17435-3_21
- O5- BERTRAND C, VALLET A. & MUDRY J (2015) Hydrochemical approach of mechanical degradation of the Séchilienne unstable slope. G Lollino et al. (Eds). *Engineering Geology for Society and Territory*, Vol 2, DOI: 10.1007/978-3-319-09057-3_383, © Springer International Publishing Switzerland 2015
- O6- VALLET A., VARRON D., BERTRAND C & MUDRY J (2015) Hydrogeological threshold using support vector machines and effective rainfall applied to a deep seated

unstable slope (Séchilienne, French Alps). G Lollino et al. (Eds). Engineering Geology for Society and Territory, Vol 2, DOI: 10.1007/978-3-319-09057-3_384, © Springer International Publishing Switzerland 2015

3.2 A- Publications dans des revues scientifiques à comité de lecture :

- A1- BERTRAND C., FRITZ B. & SUREAU J.F. (1994) Hydrothermal experiments and thermo-kinetic modelling of water-sandstone interactions. *Chem. Geol.* 116, p. 189-202.
- A2- GUGLIELMI Y., BERTRAND C., COMPAGNON F., FOLLACI J.P. & MUDRY J. (2000) Acquisition of water chemistry in a mobile fissured basement massif : its role in the hydrogeological knowledge of the La Clapière landslide (Mercantour massif, southern Alps, France). *J. of Hydrology*, 229, 138-148.
- A3- GUGLIELMI Y., VENGEON J.M., BERTRAND C., MUDRY J., FOLLACI J.P. & GIRAUD A. (2001) Hydrogeochemistry : an investigation tool to evaluate infiltration into large moving rock masses : case study of La Clapière and Séchilienne alpine landslides. *Bull. Eng. Geol. Env.*, 63:311-324.
- A4- CAPP A F., GUGLIELMI Y., MERRIEN-SOUKATCHOFF V., MUDRY J., BERTRAND C. & CHARMOILLE A (2004) Hydromechanical modeling of a large moving rock slope inferred from slope levelling coupled to spring long-term hydromechanical monitoring: example of the La Clapière landslide (Southern Alps, France). *J. of Hydrology*, 291, 67-90
- A5- CHARMOILLE A., FABBRI O., MUDRY J., GUGLIELMI Y. & BERTRAND C. (2005) Post-seismic permeability change in a shallow fractured aquifer following a ML 5.1 earthquake (Fourbanne karst aquifer, Jura outermost thrust unit, eastern France). *Geophysical Research Letters*, 32 (18): 1-5.
- A6- DENIMAL S., BERTRAND C., MUDRY J., PAQUETTE Y., HOCHARD M. & STEINMANN M. (2005) Evolution of mine pit lakes aqueous geochemistry. Blanzey-Montceau-les-Mines coal basin (Massif central, France). Origin of sulfate contents; effects of stratification on water quality. *Applied Geochemistry* 20: 825-839,
- A7- BINET S., MUDRY J., BERTRAND C., GUGLIELMI Y. & COVA R. (2006) Estimation of quantitative descriptors of mediterranean karst behavior. multiparametric study and local validation on the Siou-Blanc massif (Toulon, France). *Hydrogeology Journal* 14 (7) : 1107-1121
- A8- BINET S., MUDRY J., SCAVIA C., CAMPUS S., BERTRAND C. & GUGLIELMI Y. (2007) In situ characterization of flows in a fractured unstable slope. *Geomorphology* 86 (1-2):193-203
- A9- De MONTETY V., MARC V., EMBLANCH C., MALET J.-P., BERTRAND C., MAQUAIRE O. & BOGAARD T. (2007) Identifying origin of groundwater and flow processes in complex landslides affecting black marls in southern French Alps: insights from an hydrochemistry survey. *Earth Surface Processes and Landforms*. Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) DOI: 10.1002/esp.1370

- A10- BINET S., JOMARD H., LEBOURG T., GUGLIELMI Y., TRIC E., BERTRAND C. & MUDRY J. (2007) Experimental analysis of groundwater flow through a landslide slip surface using natural and artificial water chemical tracers., *Hydrol. Process.* 21, 3463–3472
- A11- CHARMOILLE A.; BINET S., BERTRAND C.; GUGLIELMI Y. & MUDRY J. (2009) Hydraulic interactions between fractures and bedding planes in a carbonate aquifer studied by means of experimentally induced water-table fluctuations (Coaraze experimental site, southeastern France), *Hydrogeology Journal*, 17: 1607-1616, DOI: 10.1007/s10040-009-0470-y
- A12- BINET S., SPADINI L., BERTRAND C., GUGLIELMI Y., MUDRY J. & SCAVIA C. (2009) Variability of groundwater sulfate concentration in fractured rock slope: a tool to identify active unstable areas. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 13, 2315-2327
- A13- CHARLIER J.B., BERTRAND C., BINET S., MUDRY J. & BOUILLIER N. (2010) Use of continuous measurements of dissolved organic matter fluorescence in groundwater to characterize fast infiltration through an unstable fractured hillslope (Valabres rockfall, French Alps), *Hydrogeology Journal*: Volume 18, Issue 8, 1963-1969, DOI: 10.1007/s10040-010-0670-5
- A14- CHARLIER J.B., BERTRAND C. & MUDRY J. (2012) Conceptual hydrogeological model of flow and transport of dissolved organic carbon in a small Jura karst system, *J. of hydrology*, 460-461, 52-64, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.06.043>
- A15- BRUNA P.O., GUGLIELMI Y., LAMARCHE J., FLOQUET M., FOURNIER F., SIZUN J.P., GALLOIS A., MARIE L., BERTRAND C. & HOLLENDER F. (2013). Porosity Gain and Loss in Unconventional Reservoirs: example of rock typing in Lower Cretaceous hemipelagic limestones, SE France (Provence) *Marine and Petroleum Geology*, Vol. 48, 186–205
- A16- VALLET A., BERTRAND C., FABBRI O. & MUDRY J. An efficient workflow to accurately compute groundwater recharge for the study of rainfall triggered seep-seated landslides. Application to the Séchilienne unstable slope (Western Alps). Accepted to publication in HESS (Hydrol Earth Syst Sci Discuss 11:6343–6403. doi: 10.5194/hessd-11-6343-2014).
- A17- VINCENT M., BERTRAND C., CERVI F., MALLET, CARRY N. & SIMLER R. Conceptual groundwater flow systems for landslides in clayey slopes from hydrochemistry and geochemical modelling. Soumis à J. of Hydrology
- A18- VALLET A., BERTRAND C., MUDRY J. BOGAARD T., BAUDEMENT C., REGENT B. Groundwater conceptual model of large landslide: contribution of time-related environmental tracing combined with tracer tests (Séchilienne, western Alps). *Hydrogeology Journal*, en révision
- A19- VALLET A., CHARLIER J.B., FABBRI O., BERTRAND C., CARRY N. & MUDRY J. Functioning and precipitation-displacement modelling on landslides subject to creep deformation Soumis à Landslide
- A20- VALLET A., VARRON D., BERTRAND C., MUDRY J. & FABBRI O. Determination of a multi-dimensional statistical rainfall threshold for continuously moving deep-

landslides based on groundwater recharge and support vector machines.
Soumis à J. of Hydrology

3.3 B- Publications nationales avec comité de lecture :

- B1- BERTRAND C., FRITZ B. & SUREAU J.F. (1993) Etude expérimentale et modélisation cinétique de l'altération hydrothermale d'un grès de Fontainebleau. *C.R. Acad. Sci. Paris, II*, 317, 9, p. 1193-1198.
- B2- BERTRAND C., FRITZ B., REMOND G. & SUREAU J.F. (1993) Application de la microrugosimétrie de surface à l'étude de l'altération hydrothermale d'un grès. *C.R. Acad. Sci. Paris, II*, 317, 11, p. 1457-1460.
- B3- BINET S., GUGLIELMI Y., BERTRAND C. & MUDRY J. (2007) Unstable rock slope hydrogeology: insights from the large-scale study of western Argentera-Mercantour hillslopes (South-East France) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 178, 2, 159-168
- B4- BOGAARD T., GUGLIELMI Y., MARC V., EMBLANCH C., BERTRAND C. & MUDRY M. (2007) Hydrogeochemistry in landslide research: a review. *Bull. Soc. géol. Fr.*, 178, 2, 113-126

3.4 CI : Conférences internationales à comité de lecture et actes publiés

- CI1- MAWHIN B., SAUTER D. & BERTRAND C. (1987) Analyse de texture par traitement d'images : application aux linéations minérales. Proc. 4th Meeting of the European Union of Geosciences, Strasbourg, avril 1987, *Terra Cognita*, 7, 2-3, p. 393.
- CI2- BERTRAND C., MADE B., DEL NERO M. & FRITZ B. (1991) Hydrothermal experiments and modelling of water-sandstone interactions. Proc. 6th Meeting of the European Union of Geosciences, Strasbourg, mars 1991, *Terra Abstr.*, 3, 1, p. 467.
- CI3- BERTRAND C., FRITZ B. & SUREAU J.F. (1993) Hydrothermal experiments and thermo-kinetic modelling of water-sandstone interactions. Proc. 7th Meeting of the European Union of Geosciences, Strasbourg, avril 1993, *Terra Abstr.*, 1, 5, p. 336.
- CI4- BERTRAND C., CATTIN R. & GUY C. (1995) Estimation of reactive surface during basalt alteration: Physical and chemical approach. 8th Meeting of the European Union of Geosciences, Strasbourg, avril 1995, *Terra Abstr.*, 1, 7, p. 188.
- CI5- SERRA H., SCHOTT J., GUY C. & BERTRAND C. (1995) Experimental study of the percolation of fluid through a volcanic fissured rock. Example of a hawaiite from Mururoa atoll (French Polynesia). 8th Meeting of the European Union of Geosciences, Strasbourg, avril 1995, *Terra Abstr.*, 1, 7, p. 192.
- CI6- FERREUX J.M., STEINMANN M., BERTRAND C., DUBOIS C. & PAQUETTE Y. (2000) Mobilisation of arsenic in mine tailings subjected to spontaneous combustion. 10th V.M. Goldschmidt Conference, September 3rd–8th, 2000 Oxford, UK. *Journal of Conference Abstracts Vol. 5(2)*, 398

- CI7- BERTRAND C. & GUGLIELMI Y. (2001) Modeling the thermodynamical acquisition of groundwater chemistry into metamorphic mountainous slopes : validation of the model with field values. European Union of Geosciences XI, April 2001, Strasbourg France, p.510.
- CI8- DEBIECHE T.H., MUDRY J., GUGLIELMI Y & BERTRAND C. (2001) Décomposition de l'origine du débit de pompage dans un milieu karstique par le principe de conservation des flux. Approche sur site expérimental (Mouans-Sartoux, 06). 7ième Conférence on Limestone Hydrology and Fissured Media, Besançon, p.117-120.
- CI9- HOCHART M., BERTRAND C. DUBAR M., GUGLIELMI Y. & MERRIEN-SOUKATCHOFF V. (2002) Hydrodynamism determination and water ressource management of an alluvial aquifer modified by human activities : example of Nice airport area. Coastal Environment, Rhodes 24-26 mars 2002, abstract 43
- CI10- MUDRY J, CHARMOILLE A., ROBBE N., BERTRAND C., BATIOT C., EMBLANCH C. & METTETAL J.P. (2002) Use of hydrochemistry to display a present recharge of confined karst aquifers. Case study of the Doubs Valley, Jura Mountains, Eastern France. In Carrasco F., Duran J.J. and Andreo B. (Eds.) Karst and Environment, 123-129
- CI11- CAPPA F., GUGLIELMI Y., MERRIEN-SOUKATCHOFF V., MUDRY J., BERTRAND C. & CHARMOILLE A (2003) Chemical spring water measurements coupled with 2d u.d.e.c hydromechanical modelling as an investigation methodology of water infiltration influence on large moving rock mass stability : application to the "la Clapière" landslide (France, 06)." EGS - AGU - EUG Joint Assembly, Nice, France, April 2003".
- CI12- CHARMOILLE A, BERTRAND C., GUGLIELMI Y & CAPPA F. (2003) Relation between hydromechanical deformation and water chemistry evolution in a fractured media, implication for in situ flow law spatialisation, Euro-conferences on Rock Physics and Geomechanics, Kijkduin (The Netherlands), 7-11 September 2003
- CI13- BINET S., GUGLIELMI Y., CAPPA F., MUDRY J. & BERTRAND C. (2004) Long –term evolution of aquifers in mountainous rocks slopes toward a large moving rock mass: influence of the coupling between hydrogeology and deformation. EGS - AGU - EUG Joint Assembly Geophysical Research Abstracts, Vol. 6, 06865
- CI14- BINET S., BERTRAND C., MUDRY J., GUGLIELMI Y., SCAVIA C. & TROISI C. (2005) Water sulfate concentration variability in fractured rock slopes: An instantaneous marker of deformation. American Geosciences Union – San Francisco – USA (Poster, résumé FM05: H41F 0475) Outstanding student awards
- CI15- EMBLANCH C., JIMÉNEZ P., CHARMOILLE A., ANDREO B., BATIOT C., PUIG J.M., LASTENNET R., MUDRY J., VADILLO I., BERTRAND C., CARRASCO F. & LIÑAN C. (2005) Tracing two different types of infiltration through karst hydrosystems by combined use of Nitrates and Total Organic Carbon. Application to three different systems (Millet, SE France; Fourbanne, Jura; Cuevas del Moro, S Spain). Karst 2005, Water Resources and Environmental Problems in karst.

International Conference and Field Seminar, Belgrade and Kotor, September 14-19, 2005.

- CI16- JIMÉNEZ P., ANDREO B., EMBLANCH C., CARRASCO F., MUDRY J., BATIOT C., VADILLO I., PUIG J.M., LASTENNET R., BERTRAND C. & LIÑÁN C. (2005) Use of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ and total organic carbon (TOC) to distinguish the influence of the unsaturated and the saturated zones in two carbonate aquifers. In: Z. Stevanović y P. Milanović (eds), *Water Resources and Environmental Problems in Karst*, 431-436. Proceedings of the international conference and field seminars "Water Resources and Environmental Problems in Karst", Belgrade.
- CI17- CHARMOILLE A, BERTRAND C. & MUDRY J. (2006) Etude détaillée, à l'échelle métrique, du comportement hydraulique d'un aquifère fracturé carbonaté à double perméabilité à partir de mesures hydrochimiques in-situ (site expérimental de Coaraze, France) *AquainMed-06. Hydrogeologia y aguas subterráneas* 18: 37-47. Duran J.J., Andreo B. & Carrasco F., editors, IGME Madrid,
- CI18- CHARMOILLE A, MUDRY J., FABBRI O., GUGLIELMI Y & BERTRAND C. (2006) Study of Hydraulic and Mechanical Interactions by Hydrogeochemical Tracing Between Low-Permeable and Permeable Volumes in Fractured Aquifer AGU, San Francisco, H42C-06
- CI19- CHARMOILLE A., FABBRI O., MUDRY J., BERTRAND C. & HESSENAUER M. (2006) Apport de l'hydrochimie à l'étude des perturbations hydrauliques liées au cycle sismique. Exemple de deux aquifères karstiques Jurassiens. *Proc. 8th Conference on Limestone Hydrogeology, Neuchâtel (Switzerland)*, p. 63-66. Presses universitaires de Franche-Comté.
- CI20- EMBLANCH C., CHARMOILLE A., JIMENEZ P., ANDREO B., MUDRY J., BERTRAND C., BATIOT-GUILHE C. & LASTENNET R. (2006) Variabilité du type et de la qualité de l'information issue du traçage naturel en fonction des caractéristiques des systèmes étudiés. Quelques exemples français et espagnols. *Proc. 8th Conference on Limestone Hydrogeology, Neuchâtel (Switzerland)*, p. 101-104. Presses universitaires de Franche-Comté.
- CI21- BERTRAND C., MARC V. & MALET J-P (2010) New insight into unstable hillslopes hydrology from hydrogeochemical modelling. *HS13.13/NH3.16, EGU Vienne*
- CI22- CERVI F., MARC V., BERTRAND C. & MALET J.-P. (2011) Hydrogeochemical modelling of clay-rich landslides and anomalies in groundwater compositions: evidences from case studies in the northern Apennines of Italy and South Alps of French. *Geophysical Research Abstracts, Vol. 13, EGU2011-4097, Vienna*
- CI23- CHARLIER J.-B., MUDRY J. & BERTRAND C. (2010) Use of dissolved organic carbon to characterize infiltration in a small karst system in the French Jura mountains (Fertans), *International Symposium on Karst (ISKA), Malaga*
- CI24- CHARLIER J.-B., MUDRY J. & BERTRAND C. (2011) Infiltration processes in karst characterized using an event-based rainfall-discharge model coupled with a mixing model of DOC transport. *Proc. H2Karst, 9th Conference on Limestone Hydrogeology, Besançon (France) 1-4 sep. 2011, p. 91-94.*

CI25- VALLET A., CHARLIER J.-B., CHANUT M.A., BERTRAND C. & MUDRY J. (2013) Impact of rainfall and snowmelt on unstable slope destabilisation using wavelet analysis (Séchilienne, French Alps) Abstract EGU, Wien (Austria) 15, 2825.

3.5 CN : Conférences nationales à comité de lecture et actes publiés :

CN1- BERTRAND C., REMOND G. & ROQUES-CARMES C. (1991) Application de la microrugosimétrie de surface à l'altération hydrothermale d'un grès. SGF-ISS Journée du 8 février 1991, "Objets géologiques : description quantitative et modélisation, du compteur de points à l'analyseur d'image", Paris, *Soc. géol. Fr.*, p. 9-11.

CN2- BERTRAND C. (1994) Evolution physico-chimique d'échantillons de grès induite par la percolation d'un fluide hydrothermal. 15^{ème} Réunion Sci. Terre, Nancy, *Soc. géol. Fr.*, p. 49.

CN3- BERTRAND C., GUGLIELMI Y. & MUDRY J. (2000) Rôle des interfaces superficiels dans l'acquisition de la chimie des eaux d'infiltration dans le socle en zone montagneuse : mesure et modélisation hydrogéochimique des interfaces. Actes du colloque PNRH, 16-17 mai 2000, pp 231-235.

CN4- CHARMOILLE A., BERTRAND C., GUGLIELMI Y. & CAPPA F (2002) Modélisation hydrodynamique 3D des écoulements souterrains dans un versant montagneux instable couplée à une étude numérique 2D de l'altération hydrogéochimique : application au versant de la Clapière (Alpes-Maritimes, 06). Réunion des Sciences de la Terre, Nantes 2002.

CN5- HOCHART M., BERTRAND C. & GUGLIELMI Y. (2002) Apports de l'hydrochimie à l'étude 3D du fonctionnement hydrodynamique d'un aquifère deltaïque côtier suite aux aménagements anthropiques : exemple de l'aéroport de Nice. Réunion des Sciences de la Terre, Nantes 2002.

CN6- BELLE E., MUDRY J., ALEYA L., GRISEY H., BERTRAND C. & DENIMAL S. (2004) Evaluation de l'infiltration et de l'impact des lixiviats de la décharge d'ordures ménagères d'Etueffont dans le substratum (Territoire de Belfort 90). Réunion des Sciences de la Terre Strasbourg

CN7- CHARMOILLE A., GUGLIELMI Y., MUDRY J., FABBRI O., GAFFET S. & BERTRAND C. (2004) Perturbation de perméabilité dans un aquifère fissuré superficiel soumis à un séisme : Exemple de l'aquifère karstique de Fourbanne (Doubs, France). Réunion des Sciences de la Terre Strasbourg.

CN8- DENIMAL S., BERTRAND C., MUDRY J., PAQUETTE Y. & STEINMANN M. (2004) Mine pit lakes of Blanzky Montceau-les-Mines: evolution of aqueous geochemistry, sources of contamination, effects of stratification on water quality. Réunion des Sciences de la Terre Strasbourg

CN9- BINET S., GUGLIELMI Y., MUDRY J. & BERTRAND C. (2004) Evolution à long terme des versants montagneux vers de grands mouvements de terrain: interactions entre l'hydrogéologie et la déformation. Réunion des Sciences de la Terre Strasbourg.

- CN10- BINET S., JOMARD H., LEBOURG T., GUGLIELMI Y., BERTRAND C., MUDRY J., CHARMOILLE A. & QUENARDEL J.-M. (2004) Apport des méthodes électriques 3D à l'étude du comportement d'un pied de versant : interactions entre mouvement superficiel et profond (La Clapière, Alpes maritimes). Réunion des Sciences de la Terre Strasbourg.
- CN11- BAUDEMONT C., BERTRAND C., GUGLIELMI Y., VISEUR S., VALLET A. & CAPP A F. (2013) Quantification de la dégradation mécanique et chimique d'un versant instable : approche géologique, hydromécanique et hydrochimique. Journées des Aléas Gravitaires, Grenoble .
- CN12- BERTRAND C., MARC V. VALLET A., MUDRY J. & SCHMITT A.D. (2013) Apport de l'hydrogéochimie pour la caractérisation des mouvements gravitaires. Journées « Aléas Gravitaires », Grenoble
- CN13- BERTRAND C., VALLET A. & MUDRY J. (2013) Approche hydrochimique de la dégradation mécanique du versant instable de Séchilienne. Journées « Aléas Gravitaires », Grenoble.
- CN14- MARC V., CERVI F., BERTRAND C. & MALET J.P. (2013) Caractérisation du système d'écoulement à grande échelle des eaux souterraines dans des versants instable de marnes par observation et modélisation hydrochimique. Journées « Aléas Gravitaires », Grenoble.
- CN15- VALLET A., BERTRAND C. & MUDRY J. (2013) Détermination d'un seuil hydrogéologique pour la déstabilisation profonde d'un versant (Séchilienne, Alpes) à partir des précipitations efficaces et des machines à vecteurs de support (SVM). Journées «Aléas Gravitaires », Grenoble.
- CN16- BAUDEMONT C., GUGLIELMI Y., BERTRAND C. VISEUR S., VALLET A. & CAPP A F. (2014) Fluids hydrochemical signature of a slow-moving giant landslide rupture Unstable slope of Séchilienne, France. Réunion Sciences de la Terre, Pau
- CN-17 DENIMAL S., STEINMANN M., BERTRAND C. & MUDRY J. (2014) Etude des processus d'écoulement dans un petit système karstique Jurassien : apport du traçage naturel (éléments majeurs, traces et carbone organique) dans un suivi de crue (Fertans, France). Réunion Sciences de la Terre, Pau

3.6 Publications didactiques et non référencées

R : Rapports scientifiques

- R1- BERTRAND C., REMOND G. & ROQUES-CARMES C. (1989) Méthode physique d'analyse de l'altération hydrothermale d'une roche poreuse. 3ème Réunion de Chimie du solide et des Matériaux, Orléans, 23 novembre 1989
- R2- BERTRAND C. (1990) Expérimentation et modélisation de l'altération hydrothermale d'une roche poreuse. Rapport interne BRGM, R31073, GRF SGN 90, 45 p

- R3- BERTRAND C., CATTIN R. et GUY C. (1996) - Détermination de la surface réactive d'une roche dans son milieu naturel : approche chimique et application au massif basaltique de Mururoa. Rapport interne CEA, 40 p.
- R4- BERTRAND C. et GUGLIELMI Y. (1999) – Interprétation des débits de fuites dans les appuis rocheux du barrage de Vieux-Pré (Vosges) par des mesures hydrogéochimiques des eaux. Phase 1. Rapport interne Université de Besançon-EDF, 34p.
- R5- GUGLIELMI Y. 1 BERTRAND C. (2001) Suivi hydrogéochimique de la vulnérabilité du milieu naturel (cours d'eau et eaux souterraines) vis à vis des sources de pollution périphériques constituées en particulier par la décharge du Jas de Madame. 23p.
- R6- GUGLIELMI Y. & BERTRAND C. (2003) Etude hydrogéologique et hydrogéochimique des circulations d'eau au niveau du barrage de Vouglans. Rapport interne Université de Besançon-EDF.,
- R7- BERTRAND C, GUGLIELMI Y. & MUDRY J. (2003) Interprétation des débits de fuite dans les appuis rocheux du barrage de Vieux-Pré par des mesures hydrogéochimiques des eaux. °Phase 2. Rapport interne Université de Besançon-EDF.
- R8- DENIMAL S., BERTRAND C. & MUDRY J. (2003). Evolution de la qualité des eaux de 6 lacs miniers situés sur le gisement de Blanzey – Montceau-les-Mines / Synthèse.
- R9- BERTRAND C. (2008) Etude hydrogéologique et hydrogéochimique des circulations d'eau au niveau du barrage de Crescent. Détermination de l'origine de la fuite mise en évidence lors des tournées d'inspection faites par le groupement EDF de Bois de Cure. Rapport interne, Université de Franche Comté-EDF
- R10- BERTRAND C. (2008) Synthèse des données hydrochimiques acquises en 2002-2004 sur les sites de Vouglans (Jura), Castillon et Sainte Croix (Verdon). Rapport interne, Université de Franche Comté-EDF
- R11- BERTRAND C. (2009) Rapport final : synthèse des données hydrochimiques acquises en 2002-2004 sur les sites de Vouglans (Jura), Castillon et Sainte Croix (Verdon). Rapport interne, Université de Franche Comté-EDF
- R12- BERTRAND C. & MUDRY (2013) Le karst franc-Comtois. Bull. Soc. Hist. Nat. Doubs, 93, 73-79

C : Conférences invitées et séminaires

- S1- BERTRAND C., SUREAU J.F. & FRITZ B. (1992) Etude expérimentale et modélisation thermodynamique et cinétique de l'altération hydrothermale d'un grès. Soc. fr. Cristallogr. Minéral., Journées d'Orléans, 7-9 septembre 1992.
- S2- BERTRAND C. (2002) Relation entre hydrogéologie, géochimie et déformation : données expérimentales et modélisations. Séminaire organisé par le CEA : De la déformation d'un massif aux précurseurs de séismes. Arêches, 30 septembre au 3 octobre 2002.

- S3- BERTRAND C., VALLET A. & MUDRY J. (2011) Hydrogéochimie de versant : Quelles mesures pour quels impacts scientifiques : un point sur ce qui est possible de mesurer en hydrogéochimie appliquée aux instabilités de versant. ISTERRE, Grenoble
- S4- BERTRAND C. & MUDRY J. (2012) Hydrogéochimie, Ecoulement, Instabilités de Versant. Journées scientifiques de l'OSU-THETA
- S4- MUDRY J & BERTRAND C. (2012) Le karst en Franche-Comté, un milieu original, une grande ressource en eau parfois difficile à protéger. Société d'Histoire Naturelle du Doubs
- S5- BERTRAND C. (2013) Hydrogéochimie pour la caractérisation des mouvements gravitaires. Séminaire au CETE de Lyon, décembre 2014

Fonctionnement des aquifères hétérogènes : Approche couplée de la mesure in situ et de la modélisation hydrogéochimique pour la compréhension des transferts d'eau souterraine dans les massifs fissurés

Outils : traçage naturel, hydrogéochimie, modélisation des interactions eau-roche

4 PREAMBULE

La connaissance des écoulements dans les milieux poreux ou fissurés est fondamentale car ils conditionnent la qualité et la réserve d'eau présente dans ces réservoirs. Dans les milieux géologiques souterrains, les flux ne sont en général ni localisés dans une structure particulière ou distribués dans un réservoir homogène, mais plutôt ramifiés à toutes les échelles. Cette complexité pose à la fois le problème de la mesure et de sa représentativité. Les écoulements dans le milieu rocheux se produisent à la fois à travers les pores présents dans la matrice rocheuse et le long des fractures découpant la roche. On peut définir l'emménagement du milieu rocheux et la perméabilité respectivement par rapport à la matrice poreuse ou microporeuse et par rapport au réseau de fractures.

Lorsque la matrice est très peu perméable, les écoulements se produisent principalement dans les fractures (c'est le cas de certains calcaires ou granites fracturés). Lorsque la roche n'est pas fracturée ou que les fractures sont mal connectées, les écoulements se produisent à travers la matrice poreuse. Dans les cas intermédiaires, les deux types d'écoulement doivent être pris en compte pour que le comportement hydraulique du milieu rocheux soit bien représenté.

Les hydrosystèmes en milieu poreux, ou aquifères à porosité d'interstice sont des milieux perméables lorsque les pores sont bien interconnectés. En général, ces milieux sont homogènes (à petite échelle) et isotropes, et les écoulements sont continus. Les aquifères les plus productifs se développent dans les roches meubles non consolidées (alluvions fluviales et fluvio-glaciaires), et sont en général très productifs. Les roches

consolidées, telles les roches gréseuses constituent également des aquifères d'interstices, ou bien souvent les fortes perméabilités sont dues à la fracturation.

Les hydrosystèmes de socle ou carbonatés correspondent à des milieux discontinus anisotropes avec de forts contrastes de perméabilités. Les réservoirs karstiques présentent un cas extrême de double perméabilité, faible et homogène dans les blocs épargnés par la karstification, très grande et fortement anisotrope dans les drains karstiques. Dans le karst et dans les aquifères fissurés plus généralement, les drains expliquent quasiment la totalité des écoulements alors qu'ils représentent moins de 10% de la porosité totale du réservoir. *A contrario*, le stockage d'eau s'effectue dans les blocs qui représentent plus de 90% de la porosité totale du réservoir.

Il est notoire que la perméabilité des zones carbonatées est essentiellement acquise par dissolution. La perméabilité des zones de socle est plutôt acquise par altération météorique à long terme, qui peut être associée avec une action mécanique en zone montagneuse à fort relief. C'est le cas des milieux instables où l'eau joue deux rôles importants, le premier étant un processus hydrogéologique qui est un facteur aggravant de l'instabilité, le deuxième étant un facteur géochimique qui altère le massif, le rendant moins cohésif. Ces deux facteurs interagissent dans le temps et modifient la perméabilité et donc la circulation de l'eau au sein de la roche.

Contrairement aux aquifères granulaires, typiques des roches gréseuses, dans lesquels la porosité est très bien répartie et donc où les équations distribuées de l'hydrologie classique s'appliquent, la porosité des aquifères fissurés est extrêmement localisée. Dans ces aquifères complexes, les hétérogénéités qui guident les transferts d'eau rendent les modèles hydrogéologiques classiques peu pertinents. Dans ces milieux, les mesures hydrogéologiques ponctuelles (piézométrie, transmissivité) n'ont qu'une représentativité locale, il importait donc de mettre au point une méthodologie capable de fournir une information à la fois sur les flux d'eau (lieu et montant de la recharge, types et flux d'écoulement, stockage, temps de séjour) et sur l'acquisition de la chimie lors de son transit dans l'aquifère (interaction eau-roche lors du transit, quantification de l'altération).

L'hydrogéochimie, intégrative de toute l'«histoire» de l'eau dans les différents compartiments couplée à la modélisation géochimique, qui permet de discriminer le signal chimique en fonction de son parcours dans l'aquifère, s'avère une méthode adaptée à l'objectif. Il s'agit en fait, dans deux types d'aquifère fissurés, d'améliorer la connaissance de la genèse du signal chimique, de définir les apports de la connaissance de ce signal en terme de fonctionnement aussi bien sur le transfert de pression que sur le transfert de masse et de ses effets

Enjeux sociétaux

Les aquifères fissurés constituent la ressource essentielle en eau dans de nombreuses régions péri-méditerranéennes. Comme le karst possède en général des

ressources en eau et des réserves importantes encore assez peu sollicitées, il est devenu depuis l'antiquité un milieu à fort intérêt économique, d'autant plus qu'il constitue, dans certaines régions comme le pourtour méditerranéen, la ressource essentielle sinon unique. Actuellement, la recherche de nouvelles ressources en eau (eau pour alimentation, soutien d'étiage, agriculture) conduit à s'intéresser de plus en plus aux systèmes karstiques, soit pour une surexploitation saisonnière (gestion active), soit en vue de la mise en place de schémas de protection de la qualité (périmètres de protection, ouvrages de protection) ou de la quantité (dimensionnement d'ouvrages pour l'évacuation en zone urbanisée). Les aquifères de roches dures constituent la seule ressource en eau disponible dans beaucoup de régions, en particulier dans les régions arides à semi-arides. Ces aquifères servent également à alimenter aussi bien des populations dispersées, des usagers de petites et moyennes villes, voire des banlieues résidentielles des grandes agglomérations. Les ressources en eau souterraine de ces aquifères sont faibles en termes de débit de soutien par rapport à la production des puits où il arrive souvent que ceux-ci ne soient plus productifs. Par ailleurs, la surexploitation de cette ressource en eau, pour l'agriculture, comme c'est le cas en Inde, conduit d'une part à l'épuisement de celle-ci et d'autre part à la détérioration de sa qualité. Enfin, la compréhension et l'évaluation des impacts environnementaux de ces activités humaines sur ces milieux fissurés sont importants afin de trouver un équilibre entre le développement et la préservation de ces systèmes hydrogéologiques complexes (Milanovic, 2002, 2004).

Comprendre le fonctionnement et les processus de transport de tels aquifères permettra une gestion efficace et durable de la ressource en eau.

Par ailleurs, les mouvements de terrain de grande ampleur ont un impact socio-économique qui peut s'avérer dramatique. Ils sont effectivement une menace majeure pour la vie humaine, les bâtis, les infrastructures et l'environnement naturel dans la plupart des régions montagneuses et vallonnées du monde (Petley, 2012). Les mécanismes contrôlant leur dynamique ou leur déclenchement sont nombreux et complexes, ce qui entraîne une forte incertitude dans la prévision, que ce soit dans le domaine spatial (volume mis en jeu, localisation) ou temporel (occurrence, dynamique). *« Dans un climat futur dans lequel la moyenne et les extrêmes des précipitations pourraient augmenter dans certaines régions, le nombre de petits et grands glissements devraient augmenter en conséquence. » (Beniston et Douglas, 1996).*

Le risque « mouvement de terrain » est plus important en France (en termes de dégâts matériels et humains) que le risque sismique. Par exemple, le site à risque dit des Ruines de Séchilienne, dans le massif de Belledonne, surplombant la vallée de la Romanche, à une trentaine de kilomètres au sud-est de Grenoble, présente le triple intérêt de combiner plusieurs aléas. Il se présente comme un risque en chaîne, associant à un éboulement, un risque d'inondation en amont et de submersion en aval, puis un risque industriel généré par la présence d'usines chimiques de type Seveso.

5 LES AQUIFERES DES MILIEUX FISSURES

5.1 Les milieux fissurés

L'eau souterraine réside principalement dans les pores, les fissures ou dans certains cas les fractures des roches. C'est également dans ces espaces que l'eau circule lorsqu'ils communiquent. En hydraulique souterraine, le milieu fissuré s'oppose au milieu poreux de par son caractère discontinu, par comparaison au caractère continu du second (Feuga and Vaubourg, 1980). La distinction est toutefois dans certains cas, relativement floue car si l'on peut assimiler le milieu poreux à un milieu discontinu (taille des grains non homogènes séparés les uns des autres) le milieu fissuré peut être également assimilé à un milieu poreux lorsqu'il est suffisamment fracturé pour que la maille de fracturation soit de l'ordre de grandeur de gros graviers alluvionnaires. Blanc (1986) redéfinit les deux types de milieu à partir des concepts de Feuga and Vaubourg (1980) comme :

- milieu poreux (ou continu) : la schématisation adoptée ne permet pas de distinguer l'écoulement du fluide dans des cheminements bien localisés,
- milieu fissuré (ou discontinu) : la localisation de surface de cheminement sont bien délimitées et sont immuables. C'est ce que l'on appelle plus communément les fissures.

Trois grandes familles d'aquifères sont définies dans ce contexte de milieu fissuré :

- *Les aquifères de roches volcaniques* : les formations volcaniques se caractérisent de manière générale par une structure complexe avec des hétérogénéités présentes de l'échelle cartographique à celle du forage, souvent liées à la mise en place de ces formations en milieu aérien et dans un contexte géodynamique actif (Lachassagne et al., 2006). Les formations volcaniques présentent donc une structure complexe liée à des hétérogénéités à différentes échelles, cartographiques (variabilités spatiale, latérale et verticale), variabilité lithologique (niveaux perméable/imperméable au sein de la même formation, ou formations perméables isolées par des paléosols), variabilités des processus d'altération (météorique ou hydrothermale) qui peuvent inverser la perméabilité des formations par les produits de l'altération.

Il existe au sein de ces formations une perméabilité de fissures, formée lors du refroidissement rapide de la lave. Certaines fissures peuvent atteindre une ouverture de quelques centimètres voire quelques décimètres. Il existe également une perméabilité d'interstice ou dans certains cas, la porosité peut être grossière avec des vides de taille centimétrique à décimétrique. Ainsi la porosité des basaltes se situe entre 1 et 12% et celle de tufs est comprise entre 14 et 40%.

Il existe également une hétérogénéité des propriétés hydrauliques de ces aquifères liées à leur fracturation. On peut ainsi mesurer des conductivités équivalentes variant de 10^{-8} à 10^{-3} m/s (Banton et Bangoy, 1997) pour des basaltes sains et galets et

sables. Charlier et al. (2011) ont également mesuré différentes conductivités hydrauliques, qui varient en fonction de la lithologie présente sur une île volcanique soumise à un climat tropical, des variations de conductivité, de 10^{-7} m/s (formations de brèches altérées), 10^{-6} m/s (nuées ardentes) et enfin de 10^{-5} m/s (lapilli). La connaissance des conditions de fonctionnement des aquifères volcaniques s'est développée essentiellement autour de la gestion et l'exploitation de la ressource en eau. Le fonctionnement de ces aquifères est très variable d'un type de formation volcanique à l'autre et d'un contexte à l'autre. Il est surtout connu par des études hydrogéologiques classiques où les paramètres hydrodynamiques sont mesurés par des tests hydrauliques, des mesures temporelles des paramètres hydrologiques suivies d'un traitement du signal (Bourlier et al., 2005) surtout en milieu insulaire (Hahn et al., 1997 ; Charlier et al., 2008). L'approche hydrogéologique couplée à une approche hydrochimique est plus récente et permet de tenir compte de toutes les hétérogénéités de ces milieux (Herrera and Custodio, 2008 ; Charlier et al. 2011). Enfin, le fonctionnement de ces aquifères intéresse également les gestionnaires du risque, où des suivis géochimiques sont déjà intégrés dans les dispositifs de surveillance (Federico et al., 2004).

- *les aquifères de roches de socle* métamorphiques ou plutoniques, plus communément appelées par la communauté scientifique HRA (Hard Rock Aquifers) dues aux propriétés mécaniques des roches dures qui les composent (Hard Rock défini par Michel and Fairbridge, 1992). Ces roches sont à l'affleurement sur de très grandes surfaces (Afrique du Sud, Amérique du Sud et du Nord, Inde, Australie) dans des régions tectoniquement stables. En France ces roches sont présentes à l'affleurement dans les anciens massifs (Armoricaïn, Vosges, Massif Central, Ardennes) et dans les reliefs montagneux jeunes (Alpes et Pyrénées). Ce sont des aquifères superficiels (environ 0-100m bgl) du fait de leur perméabilité plus conséquente en subsurface. Il est maintenant admis, depuis la fin des années 1990, que l'altération des roches de socle soumises à une altération météorique ont conduit à la formation, sous la partie meuble des profils, d'un horizon fissuré stratiforme de 50 à 100m de puissance (Braga et al., 2002). Cho et al, (2003) et plus récemment, Lachassagne et al. (2011) oppose un modèle de formation de ces fissures/fractures due à un effet de l'altération plutôt qu'à un effet de la décompression liée à l'exhumation de ces roches ou à un effet tectonique. La fréquence des fissures est maximale au sommet du bed rock et décroît régulièrement vers le bas. Sausse et al. (2001) mettent également en évidence le rôle important de l'altération météorique dans l'ouverture des microfissures ce qui se traduit par une augmentation respectivement de 5.2% et 19% de la porosité et de la perméabilité du haut de la colonne de roche. On retrouve des orientations préférentielles de ces fissures selon la nature de la roche (Lachassagne et al., 2006). Plusieurs compartiments peuvent ainsi être distingués et qui vont guider les écoulements du fait de leurs propriétés hydrauliques différentes. Le substratum rocheux sain dont la porosité primaire est très faible, dépasse rarement 1% (Banton et Bangoy, 1997). C'est du même ordre de grandeur que la porosité que j'ai mesuré dans des micaschistes non altérés (non publié).

De même, la conductivité hydraulique de cet horizon est très faible, variant de 10^{-11} à 10^{-13} m/s. Un horizon fissuré se situe entre cet horizon sain et les altérites. Dans les granites, les fissures sont nombreuses et subhorizontales dans les premiers mètres sous les altérites (10 par mètre en moyenne). Par contre, seules quelques fissures présentent des conductivités hydrauliques de l'ordre de 10^{-5} m/s (Dewandel et al., 2006). Les fissures sont reliées entre elles par des joints sub verticaux, dont on suppose une origine tectonique. Cet horizon assure la fonction transmissive de l'aquifère. Enfin sur cet horizon se situent les altérites, formation meuble composée des argiles issues de l'altération des roches de socle. La porosité totale de cet horizon est d'environ 10% voir plus sauf si le matériel argileux prédomine. Dans ce cas, la porosité totale est comprise entre 0 à 10% (Compaore, 1997). De par leur perméabilité faible, ces altérites ont une fonction capacitive importante. Ce dernier horizon peut être absent comme par exemple dans les régions montagneuses à fort relief (Alpes ou Pyrénées). Les zones les plus perméables se situent préférentiellement dans les zones de décompression superficielles ou les zones de fracturation tectonique majeure (Juif, 1991 ; Maréchal, 2000 ; Maréchal et al., 1999 ; **A8, A18**).

- *les aquifères karstiques* dont la couverture carbonatée, susceptible de se karstifier couvre environ 35 % du territoire français (Mangin, 1975), alors qu'ils ne représentent que 10 à 15% de la surface des continents (Gunn and Lowe, 2000 ; Ford et Williams, 2007). C'est la dissolution des minéraux des roches carbonatées qui sont à l'origine de ces aquifères. La dissolution des minéraux carbonatés est accentuée par l'acidité du milieu. Cette acidité est apportée par la dissolution du CO_2 présent dans l'air ($p\text{CO}_2$ de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$ atm) et surtout dans les sols ($p\text{CO}_2$ de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2}$ atm). Le transit de l'eau dans le sol aura une action plus importante sur la dissolution des carbonates. Effectivement, une eau enrichie en CO_2 peut dissoudre jusqu'à 300 mg/L de calcite contre 12 mg/L dans une eau pure. La dissolution des minéraux carbonatés intervient dans un système à trois phases, le CO_2 gazeux, l'eau et le minéral selon un ensemble de réactions d'équilibres chimiques appelé le système calco-carbonique (Bakalowicz, 1979 ; Gabrovsek et al., 2004). Ces réactions sont pilotées par la $p\text{CO}_2$ et l'eau et l'équilibre des réactions est rapidement atteint, de quelques jours à quelques semaines selon que la $p\text{CO}_2$ est forte. Le karst ne pourra donc se développer que par un renouvellement constant d'une eau acide dans le milieu grâce à un fort gradient hydraulique. Les phénomènes de dissolution conduisent généralement à un élargissement significatif des fractures qui affectent le volume rocheux. Ces phénomènes conduisent à la formation d'un réseau de conduits ouverts qui vont chenaliser préférentiellement les écoulements.

En milieu karstique, la perméabilité augmente de manière significative avec l'échelle d'observation, depuis la mesure en laboratoire qui concerne essentiellement les pores et les microfissures de la matrice de la roche (conductivité hydraulique de l'ordre de 10^{-7} m/s), la mesure en forage qui concerne plutôt les macrofissures de cette même matrice (conductivité hydraulique de l'ordre de 10^{-5} m/s) et enfin la mesure à

l'échelle du bassin qui tient compte de l'ensemble du réseau karstique avec des conductivités hydrauliques de l'ordre de 10^{-3} m/s (Kiraly, 1975 ; Sauter, 1992).

5.2 Ecoulements dans les milieux fissurés à double perméabilité

Tous ces aquifères présentent des hétérogénéités de structure qui induisent un comportement hydraulique particulier. A l'échelle macroscopique et selon leur origine (sédimentaire ou mécaniques), les discontinuités qui affectent les massifs rocheux peuvent se décomposer en quatre familles principales :

- les joints stratigraphiques : discontinuités d'origine sédimentaire qui présentent un espace de vide propice à la circulation de fluide relativement réduit mais qui peuvent être augmentées lors de la circulation de fluide puis présente un gradient hydraulique parallèle à la direction de ces joints.
- les joints tectoniques : discontinuités tectoniques, plus ou moins planes qui présentent en général un espace de vide réduit et une faible rugosité (Fénart, 2002). Ce sont des joints qui peuvent être de dimension métrique mais dont l'ouverture utile aux écoulements est faible. Par contre, ils apportent une contribution importante à la porosité équivalente de la roche.
- les failles : discontinuités de géométrie plane, de grande extension et qui peuvent affecter indifféremment plusieurs séries lithologiques. Les failles présentent en moyenne des ouvertures supérieures au millimètre pouvant atteindre plusieurs centimètres (Barton et Zoback, 1992). Ces failles peuvent jouer comme des barrières imperméables ou des drains au sein du volume rocheux.
- les zones faillées : ensembles de discontinuités de géométrie complexe qui sont définies comme des accidents cisailants pour lesquelles la zone endommagée a un impact significatif sur le comportement hydraulique du massif.

L'écoulement dans ces aquifères fissurés est dirigé par ce réseau de discontinuités avec un contraste entre la matrice, bloc de roche sain ou microfissuré à perméabilité variable et le réseau de fracturation, à perméabilité très élevée. La perméabilité globale d'un aquifère fissuré dépend du degré de connexions entre les différents réseaux de fracturations (Berkowitz, 2002 ; Guihéneuf et al., 2014). Les aquifères peuvent avoir un comportement relativement homogène si les familles de discontinuités ont des rôles équivalents, jusqu'à un comportement hétérogène, dans le cas où des discontinuités peu perméables sont connectées par des accidents plus transmissifs. On parle alors de double perméabilité (Guglielmi et Mudry, 2001). Dans cette famille d'aquifères fissurés, les aquifères karstiques sont un cas extrême de double perméabilité. Les mesures hydrogéologiques (telles que la perméabilité ou le niveau de l'eau) sont fortement dépendantes de l'échelle d'observation (Clauser, 1992, fig. 1) et une mesure locale est rarement représentative du comportement de l'aquifère (Jeannin, 1996).

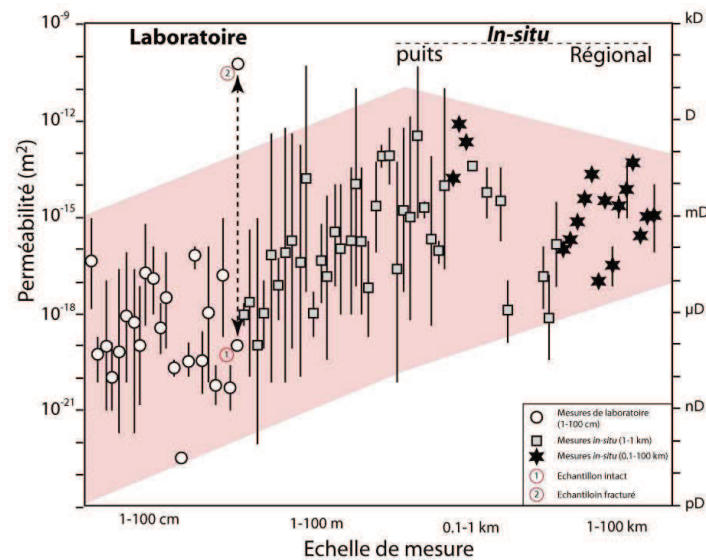


Figure 1 : Changement d'échelle de mesure de la perméabilité dans les aquifères cristallins (Clauser, 1992)

Le fonctionnement des aquifères fissurés de socle est bien documenté et bien défini lorsque les écoulements sont générés par l'exploitation. Les altérites, de part l'hétérogénéité du matériel, ont un comportement capacitif qui s'oppose à la propriété transmissive des fissures. A l'échelle d'un bassin versant, le rôle de l'horizon fissuré n'est pas bien défini. Deux hypothèses sont mises en balance à l'heure actuelle, soit un horizon bien connecté horizontalement avec un tenseur de perméabilité à composante principale horizontale, jouant de ce fait un rôle transmissif, et drainant les eaux depuis la surface vers le bas. Les joints sub-verticaux sont 10 fois moins perméables que les fissures sub-horizontales mais ont une importance primordiale dans le système d'écoulement car ils assurent la connectivité du réseau (Maréchal et al., 2004) ; soit un horizon mal connecté horizontalement avec un tenseur de perméabilité à composante principale verticale, ne permettant que les échanges locaux entre altérites et le réseau fissural (Maréchal et al., 2003 ; Lachassagne and Wyns., 2006). Le rôle des discontinuités verticales présentes dans certains massifs granitiques sous forme de veine de quartz plus ou moins altérées et traversant l'ensemble des formations a été caractérisé (Dewandel et al., 2011). Ces discontinuités induisent des variations de conductivité hydraulique au droit de celles-ci, avec des écoulements préférentiels le long des fissures sub-verticales parallèles aux veines de quartz. Dans les aquifères de socle en milieu montagneux, les écoulements peuvent être drainés par des aquifères perchés situés dans des zones décomprimées, dans des zones peu faillées ou dans les couvertures sédimentaires (Maréchal, 1998). Puis, les eaux souterraines s'écoulent au travers d'un milieu fracturé dont les conductivités hydrauliques peuvent varier de 1.10^{-11} m/s dans la matrice de gneiss, à 10^{-3} m/s dans les fractures (A4). Ces valeurs de perméabilité de la matrice sont équivalentes à celles mesurées dans les micaschistes non altérés de l'instabilité de Séchilienne (non publié). Les eaux souterraines s'écoulent ensuite dans

une zone instable où la perméabilité n'est pas constante mais qu'elle est fonction des contraintes du milieu ainsi que celles induites par la dégradation (Tang et al, 2002 ; **A8**).

Le fonctionnement du karst est également bien documenté par les travaux de nombreuses équipes nationales (Montpellier, Rouen, Avignon, Paris, Besançon) et internationales (Espagne, Suisse, Europe Centrale, Amérique du Nord). Deux théories s'opposent. Tout d'abord, l'approche fonctionnelle (Mangin, 1975) décrit le fonctionnement de ces aquifères d'un point de vue temporel, qui permet ainsi de déduire un comportement spatial et par conséquent de déduire une structure. L'approche structurelle (Király, 1969, 1975) quant à elle s'intéresse d'abord à la structure de l'aquifère et en déduit le type de fonctionnement. Jeannin (1996) alterne les deux approches, ce qui lui permet d'obtenir le plus d'information possible. Ces deux types d'approches ont conduit à la différenciation de deux types d'écoulement : d'une part les drains ou axes de drainage, qui ont une fonction transmissive, et d'autre part les systèmes annexes de drainage (SAD) qui ont un rôle capacitif (Mangin, 1975 ; Plagnes, 1997).

Les aquifères karstiques sont subdivisés en quatre entités, au sein desquelles, l'écoulement est structuré différemment (Bakalowicz, 2005), qui sont :

- le sol et les terrains non karstiques qui sont considérés comme une zone d'infiltration. Suivant la nature de la couverture, cette infiltration alimente le karst uniquement de manière diffuse, ou en combinant une infiltration directe (perte) ou diffuse. Dans le dernier cas, le transit peut se faire très rapidement depuis la surface vers l'exutoire. L'épaisseur de sol est un facteur prépondérant des paramètres qui interviennent dans l'infiltration (Gdalia, 1980, **A7**) et joue un rôle régulateur important dans le temps de transfert de cette infiltration (**A14**).

- l'épikarst (Mangin, 1975 ; Klimchouk, 2004 ; Ford et Williams, 2007), qui représente la partie la plus superficielle de l'aquifère. La base de l'épikarst est délimitée par une zone de transition qui forme une barrière semi-perméable. C'est dans cette zone que l'épikarst est capable de stocker un grand volume d'eau et de le libérer rapidement vers les exutoires (Aquilina et al., 2005).

- la zone non saturée (ZNS) *sensus stricto* (Mangin 1975, Emblanch et al., 2006), fait suite à l'épikarst. Les écoulements sont diphasiques dans un réseau de discontinuités de perméabilité très variable. La ZNS est considérée comme une zone de transit entre l'épikarst jusqu'à la zone saturée (Lastennet, 1994, Mudarra et al., 2011). Au sein même de la ZNS, l'écoulement est déjà hiérarchisé vers la ZS. Le nombre de zones d'écoulement diminue avec la profondeur au profit d'une pérennisation de ceux-ci (Périneau et al., 2011).

- la zone saturée (ZS) est la zone de stockage principale de l'eau, dont la structure est semblable à la ZNS. La différence réside dans le fait que les écoulements se font en permanence en milieu saturé.

L'ensemble de ces sous-systèmes ne sont systématiquement présents et leur importance relative varie d'un système à l'autre (White, 2002 ; 2006).

Plusieurs types de relations hydrauliques sont proposées selon les auteurs. Smart et Friedrich (1986) définissent des modalités d'écoulement aux travers de ces structures suivant deux réseaux drainants principaux, l'un dans l'épikarst, l'autre dans la ZS. L'eau s'écoule de l'un à l'autre des réseaux soit à la faveur des fractures karstifiées très perméables, soit à la faveur de zones à écoulement lent qui correspond à des zones moins perméables de microfissures dans la matrice de la roche (SAD). Le mode d'infiltration de l'eau en surface va directement influencer le trajet suivi en profondeur suivant que l'infiltration soit concentrée au niveau des pertes ou diffuse sur la surface du bassin versant (Blavoux et Mudry, 1983 ; White, 2002 ; Bakalowicz, 2006). Au final, le débit de l'eau à l'exutoire des systèmes karstiques correspond à la somme de toutes ces composantes (Andreo et al., 2002). La proportion des différents types d'eau dans le débit de la source varie également en fonction des conditions hydroclimatiques.

5.3 Minéralisation de l'eau des milieux fissurés

La circulation de l'eau dans les formations géologiques se traduit par un changement de composition chimique de l'eau dû à l'altération des minéraux de la roche. La dissolution et la précipitation des phases minérales sont contrôlées par leur vitesse d'altération respective (Lasaga, 1984), par la mobilité des ions issus de la surface du minéral et par le temps d'interaction eau-roche dans la zone d'altération (Brouste et al., 1996 ; Lee et Morse, 1999 ; Edmunds et Smedley, 2000; Hilley et al. 2010). Le signal chimique à l'exutoire globalise donc le résultat d'un transfert de masse entre les minéraux de la roche encaissante et les fluides interstitiels. Ce transfert dépend de nombreux paramètres propres à la géochimie du milieu mais aussi à l'hydrodynamique de l'aquifère (Fig. 2).

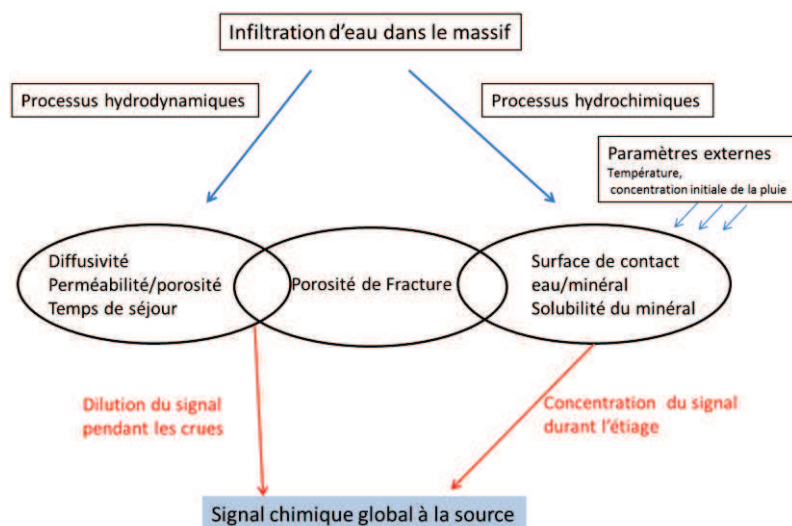


Figure 2: Lien entre hydrodynamique et hydrochimie (Binet, 2006)

Parmi les paramètres géochimiques, la solubilité des minéraux et leur vitesse de dissolution sont des facteurs de premier ordre dans le marquage de la chimie de l'eau souterraine lors de son transit. La solubilité des minéraux est dépendante de la présence de la force ionique de l'eau (effet d'ions communs), le pH et l'Eh (Frengstad et al., 2001), de la $p\text{CO}_2$ (essentiellement pour les minéraux carbonatés) et la température (loi de VanT'Hoff). Les vitesses de dissolution sont dépendantes d'une constante cinétique propre à chaque minéral mais également de la surface de contact entre le minéral et l'eau. La solubilité des minéraux carbonatés augmente lorsque le pH ou la température diminue, alors que la solubilité des minéraux silicatés et alumino-silicatés, sulfures, sulfates et oxydes augmentent avec la température.

A l'exception des minéraux carbonatés et évaporitiques, la majorité des minéraux n'a qu'une faible influence sur la minéralisation de l'eau (Krauskopf and Bird, 1995). Derron (2004) a synthétisé les travaux relatifs à la caractérisation des eaux en fonction de différentes lithologies. Pour cela, les auteurs se sont intéressés à des eaux de sources de petits bassins versants monolithologiques alpins, tels que les flysch (Basabé, 1993), les calcaires (Dematteis, 1995), les roches mafiques (Derron, 1999), les granites (Dubois, 1992), la molasse (Hesske, 1995), les évaporites triasiques (Mandia, 1991) et pour les roches ultramafiques (Pfeifer, 1977). La conductivité électrique des eaux issues des interactions eau-lithologies alpines est comprise entre 10 et 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La conductivité des eaux associée aux roches silicatées sont les plus faibles, jusqu'à 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, celles des roches carbonatées varient entre 100 à 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Les eaux qui ont circulé sur les roches qui contiennent des minéraux sulfatés ont quant à elles des conductivités électriques comprises entre 1000 et 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La corrélation positive entre la somme des ions sulfates et bicarbonates et la conductivité électrique montre bien que les minéraux sulfatés sont plus solubles que les carbonates et enfin les silicates (Fig. 3 ; Derron, 1999).

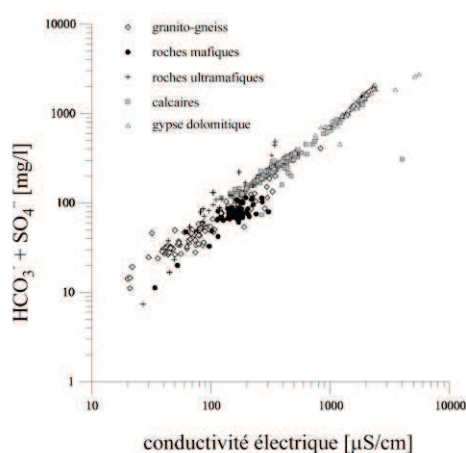


Figure 3 : Somme des principaux anions ($\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$) en fonction de la conductivité électrique dans les eaux des sources alpines (Derron, 1999)

A partir de ces analyses, des faciès hydrochimiques en fonction des ions majoritaires ont été définis pour chaque type de lithologie. Kilchmann et al. (2004) ont également défini des traceurs chimiques naturels pour des compositions minéralogiques spécifiques de l'aquifère le long des lignes d'écoulement. Ils ont par ailleurs défini le fond géochimique naturel pouvant servir de géoréférence aux sources alpines et qui peut être particulièrement intéressant pour l'identification de la contamination des eaux souterraines soit d'origine anthropique soit par des mélanges d'eau circulant sur des lithologies différentes. C'est l'objet des travaux de Maréchal (1998) où la diversité des interactions eau-lithologie alpine a été caractérisée par comparaison entre les faciès chimiques des venues d'eau rencontrées au cours des interactions des eaux souterraines avec les ouvrages de génie civil et des sources servant de géoréférence.

Dans les aquifères carbonatés, il n'y a pas de contraste minéralogique entre la fracture et la matrice de l'aquifère, ni entre les phases primaires et les concrétions que l'on peut voir sur les surfaces des fractures. On peut considérer que pour les aquifères karstiques constitués d'une même formation géologique, la minéralogie de l'ensemble de l'aquifère est homogène (Kilchmann et al., 2004). Dans ce type de formation, la variabilité du signal chimique due aux variations du temps de résidence est faible. La concentration des ions calcium et magnésium issue de la dissolution d'une roche carbonatée augmente avec le temps de résidence, mais le rapport de concentration de ces ions varie peu avec celui-ci (A7). Le rapport de concentration de ces ions augmente si la roche carbonatée est plus dolomitique (dolomite moins soluble que la calcite), le magnésium est alors un marqueur des longs temps de résidence (Batiot et al., 2003).

Dans les aquifères de socle, le problème est un peu plus complexe, la lithologie est composée d'un assemblage minéralogique qui est différent dans la matrice de la roche et dans les fractures (Guimerà et al., 1999 ; Puigdomenech et al., 2001 a et b. ; Güler et Thyne, 2004). La différence de minéralogie est le reflet d'une interaction eau-roche plus marquée dans les fractures que dans la matrice. L'eau qui circule dans les fractures fraîches va modifier la minéralogie primaire sur le plan de fracture par formation de phases secondaires (MacQuarrie and Mayer, 2005). La chimie sera dans ce cas marquée par la surface de contact eau-roche (fracture ou fissure) associé à un temps de séjour plus ou moins long dans l'aquifère en fonction de la taille des fractures et de la connexion du réseau fissuré (Banks et al., 1998, Hilley et al., 2010).

Enfin, en milieu montagneux où la lithologie est souvent contrastée du fait de la tectonique ou de la sédimentation qui met en relation des unités hydrogéologiques de nature différentes (Maréchal, 1998), la chimie de l'eau de source qui circule dans ces différentes unités sera également marquée par la solubilité plus importante des minéraux carbonatés comparée à la solubilité des minéraux silicatés. La calcite peut par exemple être disséminée dans les microfissures ou recristallisée dans des filons des roches de socle (White et al. 1999). La dissolution de ces carbonates tend à amoindrir la signature chimique des silicates dans la composition des eaux (Clow and Sueker, 2000). De plus, la dissolution de la calcite est la réaction la plus importante et la plus rapide

dans les conditions de subsurface (Morse and Arvidson, 2002) alors que la dissolution du plagioclase est une des réactions les plus lentes avec un ordre de grandeur de vitesse de 5 à 6 fois moins rapide que celle de la calcite (Blum and Stillings, 1995 ; White and Brantley, 1995). La chimie peut également avoir une signature sulfatée qui peut avoir deux origines minéralogique, soit sulfatée lorsque les eaux traverse une structure sédimentaire évaporitique (**A2, A3**) soit sulfurée dans les roches de socle ou la pyrite est présente (Vengeon, 1998, Pili et al., 2004, **A3, A12**). Dans ce cas, l'altération de la pyrite libère des protons favorisant ainsi l'altération des autres minéraux alumino-silicatés (Beaulieu et al., 2011 ; Li et al. 2008). La chimie de l'eau peut être franchement marquée par la dissolution de minéraux sulfureux, notamment dans des zones de socle déstructuré, par la création de nouvelles surfaces réactives, paramètre qui intervient dans les cinétiques de dissolution (**A12, O5**). Dans ce dernier cas, la double-perméabilité du socle cristallin, et une bonne connexion du réseau de fissures peuvent influencer à la fois le temps d'interaction eau-roche (la minéralisation) et les variations temporelles du signal chimique en réponse à la recharge de l'aquifère (Pili et al. 2004, **A18**).

5.4 Les zones ateliers

Afin de mieux caractériser le fonctionnement interne des aquifères fissurés des zones ateliers ont été équipés d'appareils de mesures de paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques sur toutes les composantes de l'écoulement (sources, fissures, drains) (Tab 1 et 2).

Les sites karstiques, localisés dans la figure 4 ont été sélectionnés en fonction de l'accessibilité des points de mesure, de la zone d'infiltration (diffuse et concentrée).

Les sites d'aquifères de socle localisés sur la figure sont des versants instables dont les propriétés physiques se modifient en fonction de la déstabilisation (figure 5). Ce sont donc des cas particuliers des aquifères de socle, ou les modifications se font à l'échelle de temps humaine, ce qui permet d'appréhender certains mécanismes de l'altération, qui ne sont souvent étudiés qu'en laboratoire.

Il s'agit en fait, dans les deux types d'aquifère, d'améliorer la connaissance de la genèse du signal chimique, de définir les apports de la connaissance de ce signal en termes de fonctionnement, aussi bien sur le transfert de pression que sur le transfert de masse et ses effets.

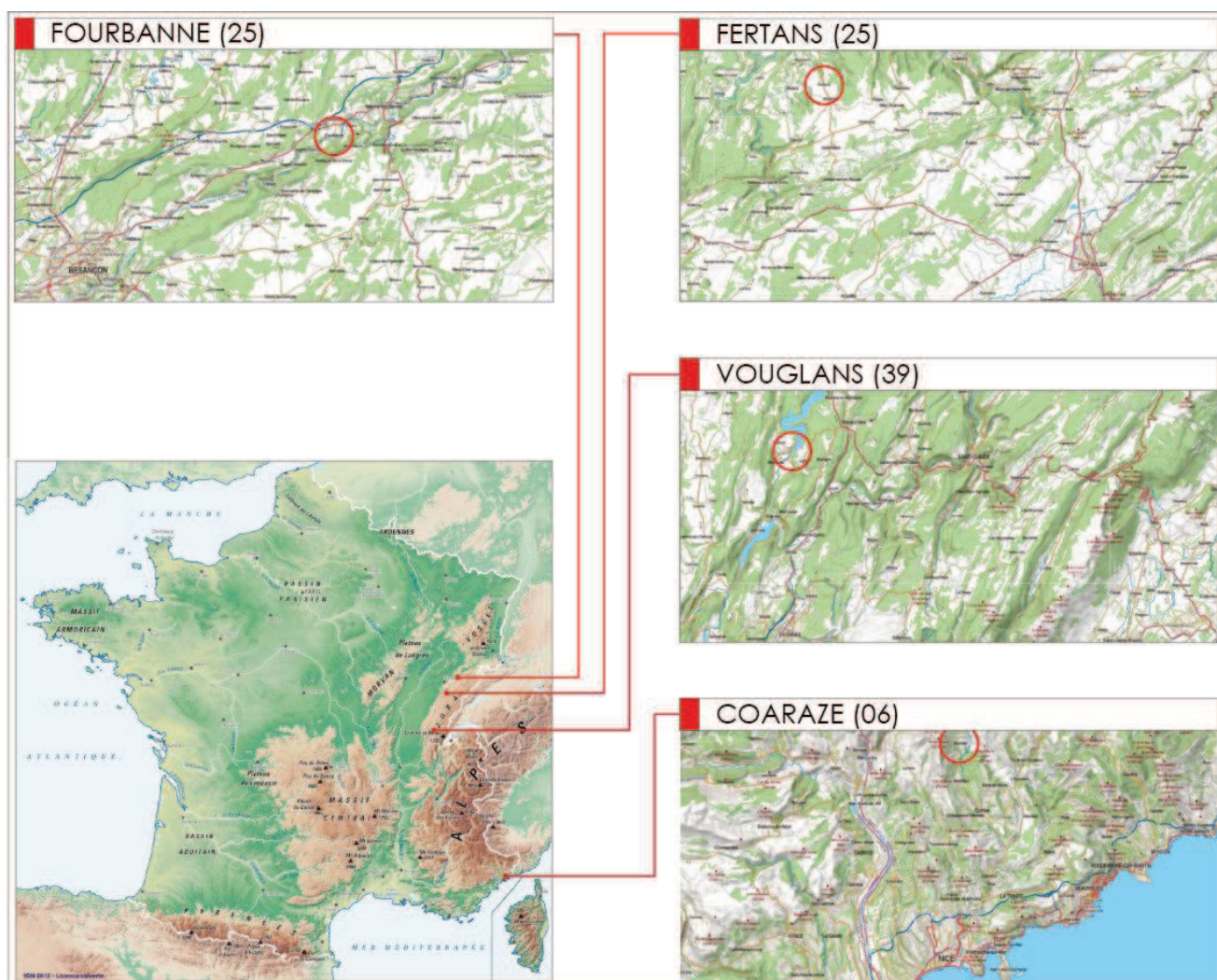


Figure 4 : Localisation géographiques des zones ateliers en milieu karstique

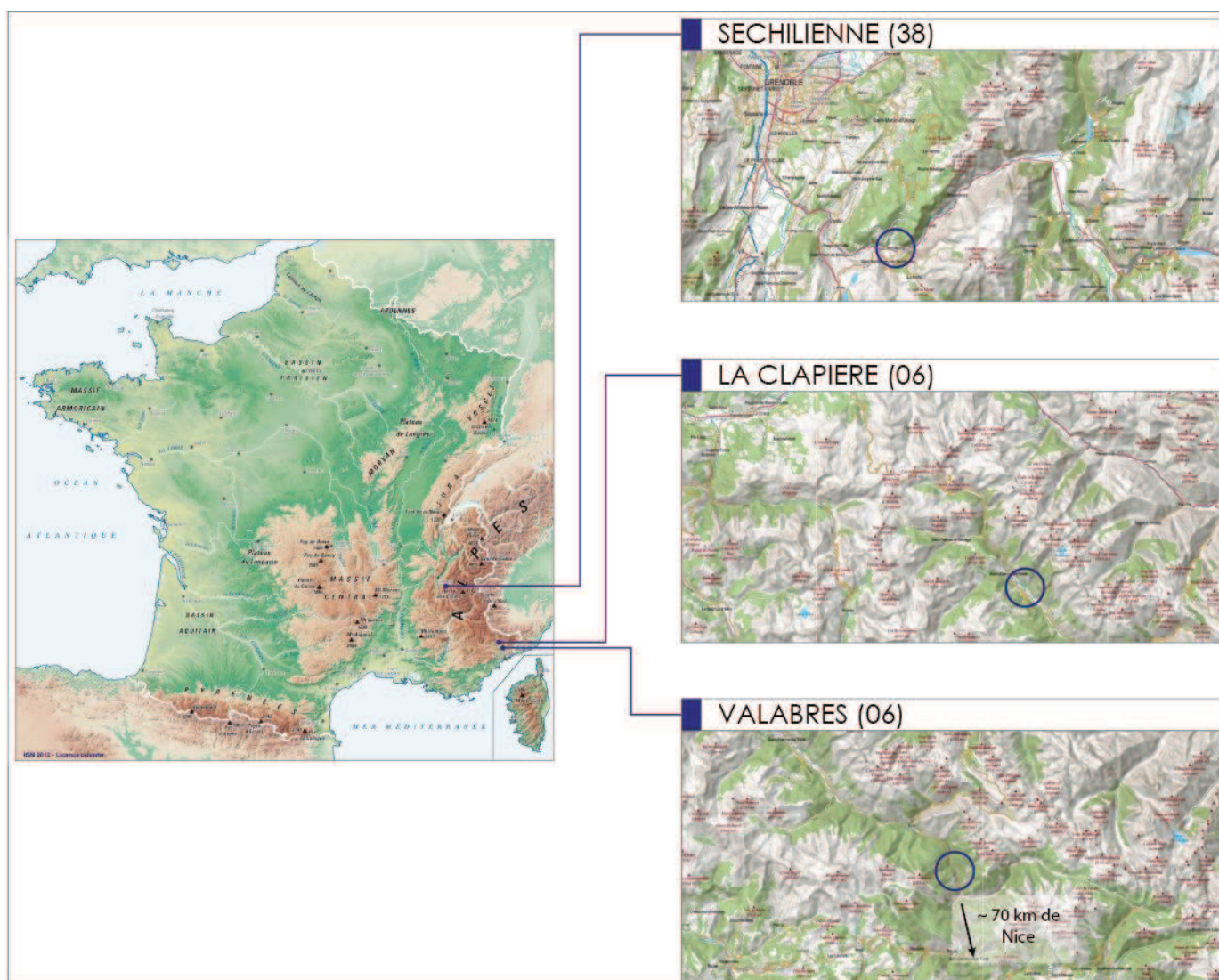


Figure 5 : Localisation géographique des zones ateliers en milieu fissuré de socle

Afin d'évaluer le temps de transit des eaux d'infiltration depuis la surface du sol, un nouveau traceur naturel est expérimenté, le carbone organique dissous qui est un traceur non conservatif. Il peut non seulement marquer les événements d'infiltration, mais également évaluer le temps de résidence de l'eau dans le réservoir. Cette méthode a été développée sur le versant instable de Séchilienne et sur le site du Laboratoire Souterrain à Bas Bruit de Rustrel (Vaucluse). Sur ces sites, l'enregistrement automatique de la fluorescence naturelle de l'eau, qui est due aux acides humiques et fulviques libérés dans le sol par les épisodes d'infiltration, permet de suivre la progression des épisodes de pluie sur la base des versants. Ce protocole a été appliqué aux sites de Fertans, Fourbanne et au versant de Valabres où une modification technique des préleveurs automatiques facilite la conservation du carbone organique dissous pour son analyse ultérieure.

Les tableaux 1 et 2 synthétisent l'ensemble des mesures effectuées sur chaque site

Tableau 1 : Synthèse des mesures effectuées sur les différents sites des zones ateliers en milieu karstique

		Coaraze	Fertans	Fourbanne	Vouglans
Localisation des points de mesures	Signal d'infiltration		Diffus dans sol	Concentré dans perte Diffus dans sol	Lac de retenue Diffus dans sol
	Matrice-Drain/ZNS	Joint de stratification, fracture	1 forage-	1 conduit karstique	28 forages et 2 sources
	Matrice-Drain-siphon/ ZS		1 source	1 source	14 forages et 1 source
Métrologie		Vanne sur l'exutoire : ouverture et fermeture de la vanne à différents pas de temps Prélèvements manuels sur les 2 points ; pas de temps de la minute à quelques minutes Sondes OTT Orpheus installée sur un joint (pas de temps 30s)	Lysimètre interface sol-roche Préleveurs automatiques d'eau sur les deux pts: pas de temps tous les 4 jours Sondes OTT CTD Fluorimètres de terrain	Sonde orpheus (perte) Sondes ISCO et YSI (conduit et source) Préleveurs automatiques d'eau sur chaque pt (2 épisodes de crue) Prélèvement manuel (2 épisodes de crue)	Prélèvements manuels d'eau
Observations hydrochimiques et hydrodynamiques		Paramètres physico-chimiques (conductivité électrique, température, pH), Chimie des éléments majeurs Mesure indirecte du débit par la hauteur d'eau ou la pression			
			Fluorescence naturelle COT/COD	Fluorescence artificielle COT/COD	COT ¹³ C
Fréquence des mesures et prélèvements		Variable selon expériences De la minute à quelques minutes	Prélèvements pour analyses chimiques : tous les 4 jours sauf pour des suivis d'épisodes de crues (pas de temps horaire) Mesures physico-chimiques en continu depuis 2009 de la température, conductivité électrique, hauteur d'eau et de la fluorescence	Prélèvements pour analyses chimiques tous les 4 jours sauf pour le suivi de 2 épisodes de crues (pas de temps horaire) horaire pour le COT/COD et la fluorescence artificielle en période de crue Mesures physico-chimiques en continu depuis 2009 de la température, conductivité électrique, hauteur d'eau et de la fluorescence pendant 2ans	Mesures ponctuelles qui couvrent deux saisons hydrologiques (Hautes Eaux et étiage)

Afin d'évaluer les relations entre les différents compartiments, un suivi hydrogéochimique couplé à des mesures hydrodynamiques (débit des fissures) est mis en place sur la *quasi*-totalité des sites. Le suivi de paramètres comprend l'enregistrement en continu de pression d'eau, température et conductivité (capteurs

OTT), de fluorescence naturelle et de turbidité (enregistreurs GGUN). En parallèle, un échantillonnage séquentiel des venues d'eau dans les galeries ou fissures et à les sources permet un suivi chimique des éléments majeurs.

Tableau 2 : Synthèse des mesures effectuées sur les différents sites des zones ateliers en milieu fissuré de socle

	Séchilienne	La Clapière	Valabres
Conditions d'émergence des points de mesures	3 fissures 15 sources	18 sources	1 fissure 1 source
Métrologie	Prélèvements manuels sur les 20 points ; Préleveurs automatiques d'eau sur 4 points : pas de temps tous les 4 jours Sondes OTT CDT Fluorimètres de terrain	Prélèvements manuels Préleveurs automatiques d'eau sur deux pts Sonde YSI sur un point	Sonde OTT Orpheus Préleveurs automatiques d'eau sur chaque pt Prélèvements manuels Fluorimètre de terrain
Observations hydrochimiques et hydrodynamiques	Paramètres physico-chimiques (conductivité électrique, température, pH), Chimie des éléments majeurs Mesure indirecte du débit par la hauteur d'eau ou la pression		
	Fluorescence naturelle Fluorescence artificielle COT/COD	Fluorescence artificielle	Fluorescence naturelle COT/COD
Fréquence des mesures et des prélèvements	Prélèvements pour analyses chimiques Campagnes ponctuelles (1999, 2003) Campagnes trimestrielles depuis 2010 tous les 4 jours depuis 2010 sur 4 points de mesures, puis sur 3 pts depuis 2012 Traçage artificiel (2002) Mesures physico-chimiques en continu depuis 2010 de la température, conductivité électrique et de la hauteur d'eau	Prélèvements pour analyses chimiques Campagne sur deux cycles hydrologiques (1999, 2000) pas de temps hebdomadaire Suivi de 2000-2004 de 3 pts de mesures (échantillonnage entre 2 et 4 jours, puis sur 1 pt depuis 2011 (pas de temps hebdomadaire) Traçage artificiel (2002 et 2005) Mesures physico-chimiques En continu, de 2003-2006 sur 3 pts, puis sur 2 pts depuis 2011 de la température, conductivité électrique et de la hauteur d'eau	Prélèvements pour analyses chimiques Suivi de 2003-2004 de 2 pts de mesure puis de 2007-2008 Campagnes ponctuelles Mesures physico-chimiques En continu, de 2003-2004 et de 2007-2008 de la température, conductivité électrique et de la hauteur d'eau et de la fluorescence naturelle (2007-2008)

Associé à ces zones ateliers, Binet (2006) a également réalisé sur l'ensemble de la vallée de la Tinée deux campagnes en période d'étiage en 2003 et 2004 sur 96 sources afin d'avoir une signature chimique des eaux de socle en fonction du degré d'altération de celui-ci. Il a complété ces mesures par des campagnes de prélèvement sur 23 sources sur le versant de Rozone dans le massif du Grand Paradis (Italie). Les données sont accessibles dans sa thèse.

6 MOUVEMENTS DE FLUIDES ET PROCESSUS HYDROCHIMIQUES

La chimie de l'eau est influencée par la longueur des parcours souterrains de l'eau, par les différentes lithologies rencontrées au cours de ces écoulements et par le comportement hydrodynamique de l'aquifère. En d'autres termes, la qualité d'une source d'eau reflète l'interaction eau-roche, fournit des informations sur l'origine de l'eau, le temps de séjour et les types d'écoulement au sein de l'aquifère. Le traçage naturel est donc un outil largement employé par les hydrogéologues afin d'évaluer le devenir des eaux qui s'infiltrent vers les aquifères. Il est complémentaire au traçage artificiel qui sert non seulement à établir une relation "tout ou rien" entre un point d'entrée dans le système (ex : doline, gouffre) et un point de sortie (ex : source) mais également à estimer le temps mis par le traceur pour parcourir le trajet entre ces deux points ainsi que la dispersivité du milieu.

Au cours de mes travaux de recherche je me suis focalisée sur la caractérisation des écoulements dans des milieux fissurés en utilisant des traceurs naturels classiques (Tab. 3).

Tableau 3 : Discrimination des écoulements en fonction des paramètres utilisés pour le traçage naturel

	Signal de l'infiltration	Origine de l'eau	Transit/Résidence
Paramètres physiques température, conductivité électrique, pH	X		X
Paramètres chimiques ions majeurs, éléments traces, isotopes		X	X
Composés carbonés carbone organique dissous, fluorescence naturelle	X		X

Concernant le signal d'entrée dans l'aquifère, j'ai co-encadré des travaux de recherche d'étudiants en DEA et Master qui visaient à sa qualification en se basant sur les travaux de Batiot (2002) qui a révélé le potentiel du carbone organique dissous comme marqueur de temps de transit court.

Concernant la caractérisation des écoulements dans l'aquifère, j'ai travaillé sur des données acquises par des suivis en milieu naturel afin d'avoir accès à tous les points de circulation d'eau de la zone non saturée et de la zone saturée. Les accès directs des écoulements dans la zone non saturée ont été facilités par l'implantation de suivis dans des galeries artificielles (conduit karstique, forage, galeries de barrages, galeries d'amenées d'eau ou de surveillance) comme cela a été le cas à Fourbanne, Fertans, Vouglans, Valabres ou Séchilienne.

En ce qui concerne la caractérisation des types d'écoulement, j'ai travaillé sur des données acquises par des suivis en milieu naturel. La discrimination des différents types d'écoulement à l'exutoire a été possible par une étude combinée de l'ensemble des signaux chimiques enregistrés dans les différents compartiments. J'ai également réalisé des suivis chimiques sur le site expérimental de Coaraze afin d'étudier les relations hydrauliques entre les différents compartiments de celui-ci.

Les mesures hydrochimiques associées aux mesures hydrodynamiques ont permis de proposer pour ces sites, des schémas conceptuels d'écoulement qui intègrent chaque composante (Epikarst et Zone Non Saturée, Zone Saturée) et de chaque type (transit rapide/lent, matrice/fissure) des écoulements identifiés, de fournir des données pour les modèles théoriques et d'initier le lien entre différentes disciplines, comme l'hydromécanique ou la géochimie des interactions eau-roche.

Ces différentes approches ont servi à apporter des éléments de réponses aux verrous scientifiques énoncés dans la thèse d'A. Charmoille, pour les aquifères karstiques et qui peuvent être étendus aux aquifères fissurés au sens large :

- l'étude hydrochimique autorise-t-elle une résolution suffisante pour détecter les échanges entre les compartiments de perméabilité contrastés au sein des aquifères fissurés ? ;
- quels sont les paramètres propres à l'aquifère qui régulent ces échanges et quelles conséquences ont-ils sur les transferts d'éléments, et en particulier d'éléments polluants de la zone d'infiltration jusqu'à l'exutoire ? ;
- quelle est l'influence des variations des conditions hydrodynamiques à l'échelle de l'aquifère sur les modalités d'échanges entre la zone perméable et la zone peu perméable ? ;
- enfin, les variations de perméabilités sur l'effet des contraintes mécaniques peuvent-elles entraîner une variation du signal chimique d'un aquifère fissuré ?

6.1 Caractérisation du signal d'infiltration dans les aquifères hétérogènes

Afin de bien comprendre les écoulements dans des aquifères à double perméabilité, il est nécessaire de caractériser le signal d'entrée dans ces systèmes. Le sol est le premier compartiment que traverse l'eau de pluie. Dans les eaux du sol et des eaux de surface, la matière organique est principalement d'origine photosynthétique

(Thurmann, 1985). La matière organique allochtone, qui est issue de la dégradation des végétaux supérieurs, apport de matière organique anthropique provenant des déjections animales (fumier, lisier), des résidus urbains et/ou industriels (boues de stations d'épuration, hydrocarbures) ou encore de l'utilisation de produits phytosanitaires est apportée par infiltration des eaux de pluie. Elle s'oppose à la matière organique autochtone qui est produite au sein des environnements aquatiques. Le Carbone Organique Dissous (COD) varie avec la quantité de molécules carbonées dissoutes et diminue au cours du temps sous l'effet de la dégradation bactérienne. Des fortes valeurs de COD résiduel seront donc caractéristiques des eaux à court temps de séjour dans l'aquifère. Le COD regroupe l'ensemble des molécules organiques de taille inférieure à $0,45\mu\text{m}$. Additionné au Carbone Organique Particulaire, composés organiques de taille supérieure à $0,45\mu\text{m}$ (COP), ils forment le Carbone Organique Total (COT). La quasi-totalité du COT provient du sol, faisant de ce dernier un traceur intéressant de l'infiltration rapide (Emblanch et al., 1998 ; Batiot et al., 2003 ; Celle-Jeanton et al., 2003 ; Garry, 2007 ; Savoy, 2007 ; Mudarra and Andréo, 2011). Le COT est habituellement utilisé pour l'étude des pollutions ponctuelles ou pour estimer l'influence anthropique au sein des aquifères (Baker and Lamon-Black, 2001).

Les composés carbonés ont la propriété d'émettre un signal fluorescent. Ce signal peut être mesuré grâce à un spectrofluorimètre de terrain (Schnegg, 2003). Les travaux de recherche d'E. Thiebaud effectués dans le cadre de son DEA que j'ai co-encadré avec J. Mudry visait à établir une relation entre le COD et la fluorescence naturelle de l'eau. L'objectif de ces travaux était d'établir un protocole de mesure qui devait permettre d'utiliser la fluorescence naturelle comme traceur des conditions d'infiltration. Pour répondre à cette problématique, un suivi hydrochimique couplé à des mesures hydrodynamiques ont été mis en place dans la galerie creusée dans la zone non saturée de l'aquifère carbonaté hauterivien et barrémo-bédoulien du Laboratoire Souterrain à Bas-Bruit situé à Rustrel. Cet aquifère est drainé par la Fontaine de Vaucluse. La comparaison des deux signaux montre un déphasage variable (de 1 à 2 mois) entre l'augmentation du débit et le transfert de masse dans la ZN, ce qui montre bien le potentiel de ce traceur. Cette étude préliminaire a permis d'ouvrir des pistes de recherche afin de caractériser au mieux le signal d'entrée : cartographie pédologique de la zone d'infiltration ; calibration de la relation COD/fluorescence de l'eau ; étalonnage du GGUN par des expériences d'infiltration du sol par de l'eau de pluie en plusieurs points du site pour tenir compte du couvert végétal et de l'épaisseur du sol ; signal saisonnier de l'infiltration dans le sol.

La méthodologie développée sur le site de Rustrel a été adaptée afin de caractériser le signal d'entrée du système naturel de Fertans drainé par une source. Un accès dans la matrice de la roche est rendu possible grâce à un forage carotté dans le massif. Ces points d'accès aux circulations sont équipés d'appareils de mesures en continu (Tab. 1). Des simulations de pluie sur la zone de recharge de la source ont été menées sur un sol sec puis un sol humique et l'eau d'infiltration dans le sol a été prélevée grâce à une plaque lysimétrique sur laquelle des mesures de COT ont été

réalisées. Ces travaux se sont fait dans le cadre du stage de Master de N. Foraz que j'ai co-encadré avec J.B. Charlier et J. Mudry. Ils ont montré l'importance de l'état de saturation du sol dans le drainage (coefficient de drainage trois fois plus important pour un sol humique par rapport à un sol sec) mais qui n'influe pas sur les concentrations en DOC qui sont dans les deux cas de l'ordre de 10 mg/L (A14).

La caractérisation de la zone d'infiltration est également fondamentale dans le cas des instabilités de versant. L'étude de la commande hydraulique des instabilités de versants a souvent été conduite par des essais de corrélation de chroniques pluviométriques, des chroniques de débits avec des chroniques de mouvements de fractures ou de cibles des glissements de terrain (Rochet et al. 1994; Alfonsi 1997; Glade, 1998 ; Malet et al., 2003 ; Godt et al., 2006). Les essais de corrélation entre la pluviosité et les débits sont dépendants de la représentativité de la station météorologique ou limnigraphique par rapport à l'aire d'alimentation de la nappe. Dans ce contexte, des mesures d'isotopes stables ont été réalisés afin de délimiter la zone de recharge des instabilités de versants de Séchilienne et de la Clapière. Dans les deux cas, l'infiltration se fait sur des zones de recharges supérieures aux périmètres de glissement (A2 ; A3). Ce modèle a été affiné sur le site de Séchilienne, par A. Vallet dans le cadre de sa thèse que j'ai co-dirigé avec J. Mudry, où il a calibré le gradient isotopique en tenant compte de l'effet saisonnier. Il a pu également, définir pour chaque source son aire d'alimentation à partir de mesures isotopiques et de l'analyse de la topographie (A18). Il est reconnu que la pression interstitielle, accumulée par la recharge des hydrosystèmes, est l'un des principaux facteurs de déclenchement des glissements de terrain, une méthodologie a été développée par A. Vallet, afin d'estimer les précipitations efficaces, paramètre important à prendre en compte pour une évaluation précise des effets hydrauliques. La méthode de calcul quotidienne de la recharge, basée sur un bilan hydrique au niveau du sol. La méthode proposée a été conçue pour être suffisamment simple pour être utilisée par tout spécialiste non hydrogéologue qui souhaite étudier les relations entre les précipitations et les déplacements de glissements de terrain (A16).

6.2 Caractérisation des transferts au sein de l'aquifère

La caractérisation des transferts entre la ZNS et la ZS est fondamentale notamment dans l'estimation des ressources en eau. La ZNS est sensible aux transferts de pression due à l'infiltration, lente au travers de la matrice ou rapide au travers des conduits, des eaux de pluie. Les effets sur les fissures peuvent être différents (transmissif ou capacitif) en fonction de l'intensité et du passage de l'onde de pression. C'est par exemple l'effet piston bien décrit dans les hydrogrammes associés des ondes de crues dans le karst (Mangin, 1975 ; Bonacci, 2001). L'étude des relations entre la matrice de la roche qui correspond à des volumes rocheux peu perméables et les conduits perméables ont été étudiés dans un premier temps par des mesures hydrauliques que sont le débit, de niveau piezométrique dans les forages, variation de la pression hydraulique (Guglielmi and Mudry, 2001, Cappa et al., 2005). L'analyse d'hydrogrammes et le traçage artificiel (Jeannin et Grasso, 1995 ; Jeannin, 1996 ; Pistre

et al. 2002). Ces mesures ont également été les paramètres initiaux des modèles numériques de type boîte noire (Mangin, 1984 ; Padilla and Pullido-Bosch, 1995 ; Labat et al., 2000, Pinault et al., 2001 ; Kurtulus and Razak, 2007, Fleury et al., 2007) ou des modèles distribués basés sur la physique (Kiraly, 1985 ; Cacas et al., 1990 ; Jourde et al., 1998; Teutsch and Sauter, 1998 ; Cornaton and Perrochet, 2002). Enfin la composante « traçage naturel » s'est imposée «logiquement» et elle est devenue une approche complémentaire de ces études (Mudry, 1987 ; Lastennet et al., 1995 ; Garry et al., 2008 ; Caetano Bicalho et al., 2012 ; Blondel et al., 2012). Ainsi, des modèles des transferts au sein de l'aquifère sont établis et deviennent des outils utilisés pour une meilleure gestion de l'aquifère en terme exploitation et de protection de la ressource (López-Chicano et al., 2001 ; Barbieri et al., 2005 ; COSTAction 620, 2006 ; Dorflinger and Plagnes, 2009) ; de mieux comprendre le fonctionnement de ces aquifères fissurés notamment les processus de la recharge des eaux souterraines (Charideh and Rahman, 2007, Negrel et al., 2011), d'évaluer les zones de mélange d'eau comme par exemple des intrusions marines (Barbecot et al., 2000). Enfin, la connaissance des différents types d'écoulement permet d'établir des modèles de transferts d'éléments polluants, comme peuvent l'être les nitrates, à fortes concentrations (Négre et al., 2007 ; Katz et al., 2004).

La caractérisation des transferts entre la ZNS et la ZS est également fondamentale dans le cas d'estimation des risques dû à l'implantation d'infrastructures dans les formations carbonatées, comme c'est le cas de barrages, qu'ils soient destinés au stockage d'eau dans des régions aride à semi-aride ou pour les usines hydroélectriques (Uromeihy, 2000 ; Turkmen et al., 2002 ; Romanov et al., 2003, Hiller et al., 2011). L'implantation de telles structures modifie les écoulements naturels qui sont drainés artificiellement afin d'éviter les surpressions dans les appuis du barrage (Contreras and Hernández, 2010). L'eau des retenues augmentent les gradients hydrauliques de plusieurs ordres de grandeur comparées aux écoulements naturels. Ces forts gradients hydrauliques sous les sites de barrages accélèrent la karstification (Hiller et al., 2011, De Waele, 2008). Par ailleurs, les variations de charges hydrostatiques dues aux variations du niveau d'eau dans la retenue d'eau du barrage modifient également les propriétés hydrauliques des appuis et des fondations du barrage (Guglielmi, 1999 ; Uromeihy, 2000). De tels sites sont des laboratoires expérimentaux à l'échelle d'un massif grâce au réseau de surveillance de telles structures, qui permettent de mieux comprendre dans l'espace, des transferts entre les différents compartiments du karst.

Enfin, La caractérisation des transferts entre la zone d'infiltration et la zone noyée est également fondamentale dans le cas des instabilités de versant. Ces instabilités sont généralement déclenchées par des facteurs hydrologiques et hydrogéologiques qui conditionnent l'infiltration, et augmentent la pression d'eau interstitielle (Van Asch et al., 1999 ; Wiczorek and Guzzetti, 1999 ; Iverson, 2000 ; Bonzanigo et al., 2001 ; Guglielmi et al., 2005 ; Bogaard et al., 2007). L'effet de l'eau sur ces versants se traduit à

la fois par une dégradation chimique et mécanique (Matsukura, 1996 ; Cervi et al., 2012 ; Cappa et al., 2014). Par ailleurs, le développement d'un profil d'altération dépend de conditions climatiques particulières (Tardy, 1971 ; Kühnel, 1996) qui sont la pluie (hydrolyse des minéraux silicatés) et la température (cinétique des réactions). Malgré cela, le développement de tels profils demandent du temps sous des conditions tectoniques stables (Wyns, 1991). Les instabilités de versants sont donc des sites expérimentaux qui permettent d'apporter des éléments de réponse sur les mécanismes de l'altération de roches de socle en accélérant « naturellement » certains paramètres comme les cinétiques de dissolution (modification de la surface réactive) lors de leur dégradation par l'infiltration de l'eau dans un milieu fissuré à double perméabilité.

6.2.1 Epikarst-Zone Non Saturée/ Zone Saturée

C'est dans cette optique que se situent les travaux de recherche d'A. Charmoille réalisé durant son doctorat. Il a couplé le traçage naturel et artificiel pour identifier des interactions hydrauliques et mécaniques entre la ZNS et la ZS au sein d'aquifères fracturés carbonatés. Pour cela, il a tout d'abord mis en évidence les relations entre des zones à perméabilité variable à l'échelle de la fracture sur le site expérimental de Coaraze. La source qui draine ce petit aquifère est munie d'une vanne qui permet de faire varier artificiellement la charge hydraulique dans ce massif fissuré. Les relations hydrauliques entre les discontinuités du massif fissuré ont été caractérisées par les variations du signal chimique entre les deux zones en fonction au cours des différentes expérimentations de mise en charge du massif (**A11**). Les relations ZNS/ZS ont également été caractérisées à plus vaste échelle sur deux sites dans le Jura, ce qui permet de comparer la réponse de ces deux karsts soumis au même climat, mais à alimentation différente : pertes concentrées + infiltration diffuse (Fourbanne), infiltration exclusivement diffuse (Fertans). Dans les deux cas, les mesures sont effectuées aux limites, et à l'intérieur du réservoir pour deux cycles étiage-crue-étiage dans les deux cas et selon le même type d'investigations hydrochimiques. Dans le cas de Fourbanne, des colorants fluorescents ont été injectés dans la perte afin de suivre le devenir de l'infiltration concentrée et dans une doline afin de suivre l'infiltration diffuse au début de l'épisode pluvieux. Le transit dans la ZNS dépend du type d'infiltration. Dans le cas d'une infiltration diffuse et en période d'étiage, les eaux de la matrice et des drains ont un signal chimique contrasté, plus minéralisé pour la matrice et plus superficielle pour les drains. En période de crue, les eaux de la matrice sont un mélange entre des eaux minéralisées et des eaux superficielles. Au cours de cette période, le signal chimique des eaux de la matrice et des drains convergent vers des marqueurs de temps de transit rapide (**A14, O1**). Au contraire, l'eau qui s'infiltre dans les pertes transite dans les discontinuités très perméables et son chimisme subit peu de modifications lors de son transit au travers de la ZNS. L'arrivée de ce volume d'eau dans la ZS va diluer. Au cours de cet épisode, le signal chimique résultant à l'exutoire montre une participation à l'alimentation plus importante de l'écoulement de la ZNS par les conduits perméables.

Les processus d'écoulement sont complexes, à cause du contraste de perméabilité. Dans les exemples précédents, l'accès à la ZNS de l'aquifère peut se faire facilement par l'intermédiaire du réseau de conduits karstiques (Fourbanne) ou par l'implantation d'un forage dans la zone peu perméable de la roche. L'accès est néanmoins limité dans l'espace et il est sélectif en termes de fonctionnement. Souvent, les investigations se limitent à la zone très perméable et à la partie supérieure de l'aquifère. La spatialisation des points de mesures dans les différents compartiments peut se faire dans les massifs fissurés qui servent d'appuis rocheux à des barrages hydrauliques comme c'est le cas à Vouglans (Jura). L'implantation d'un tel réseau de mesure sert à contrôler les fuites destinées à éviter les surpressions dans les appuis du barrage et donc un endommagement de l'ouvrage. Par ailleurs, dans ce système aménagé, les circulations d'eau sont contraintes par des variations des conditions aux limites hydrauliques et mécaniques. Dans le dernier cas, ces variations sont conditionnées par le niveau d'eau de la retenue, et produisent des augmentations de la contrainte appliquée sur les appuis de l'ouvrage (poids d'eau) et des augmentations de la pression de fluide dans le réseau de discontinuités. Ces variations cumulées conduisent à des modifications sensibles des propriétés hydrauliques des fractures qui supportent les écoulements au sein du massif. Les zones à contraste de perméabilité ont pu être définies et corrélées avec des typologies d'eau dans un milieu à faible contraste lithologique. L'effet saisonnier est bien marqué dans la chimie de l'eau et il a permis de définir une zone d'influence de l'infiltration des eaux du lac en pied de voute en fonction de charge hydraulique de la retenue d'eau du barrage (**O4, R6, R7, R9**).

6.2.2 Socle instable/socle stable

Dans les mouvements de versants rocheux de grande ampleur, les méthodes hydrogéologiques classiques ne permettent pas toujours d'appréhender la circulation des fluides dans ces massifs fissurés (problème de métrologie, durée de vie des appareils de mesures). C'est pourquoi l'hydrochimie est utilisée afin de caractériser l'origine de l'infiltration et le transit des flux d'eau dans ces versants fissurés (thèses de S. Binet et A. Vallet). Les analyses chimiques réalisées sur les différents exutoires des différents sites ont la particularité d'avoir un signal chimique contrasté. Outre les conditions d'écoulements proprement dites (impact des écoulements préférentiels notamment), l'interaction eau-matrice et la nature chimique résultante des eaux revêtent probablement une grande importance dans la dégradation du massif.

La dualité de la perméabilité de matrice par rapport aux fractures des roches du socle est également lisible dans la chimie de l'eau. Sur les trois sites d'études (Valabres, Séchilienne, la Clapière). Par exemple, à Valabres, la comparaison du signal chimique entre des venues d'eau issues d'une fissure drainant le massif sain et celui d'une source drainant un secteur décomprimé situé dans la même zone permet de discriminer deux comportements. Le signal tamponné de la galerie s'oppose au signal plus réactif de la source face à un épisode d'infiltration. Par ailleurs, le fait qu'il n'y ait pas de restitution du signal de molécules carbonées associées à un non retour des valeurs initiales de la conductivité électrique trois mois après l'épisode de pluie traduisent une infiltration

diffuse à travers les fissures du massif sain ainsi qu'une dilution durable de ce signal. **(A13)**.

A Séchilienne, deux faciès chimiques traduisent des écoulements sur la zone stable et la zone instable du massif. Ces groupes se distinguent essentiellement par les concentrations en sulfates plus importantes dans la zone instable que dans la zone stable. Ces fortes concentrations en sulfates peuvent s'expliquer par deux mécanismes liés à la déformation du versant. La création et/ou la fermeture de fractures et fissures peuvent conduire à de nouveau chemin d'écoulement sur des zones de pyrites non altérées (Calmels et al. 2007). La friction et le broyage le long des fractures de zones très déformées entraînent un rafraichissement des surfaces réactives de la pyrite présentes dans la roche, augmentant ainsi la vitesse d'altération **(A12)**. Enfin, l'altération de la pyrite favorise l'altération des silicates (Gaillardet et al. 1999; Dongarrà et al. 2009), d'où les concentrations plus importantes en calcium et sodium dans les eaux de la zone instable par rapport à la zone stable. L'acquisition de la minéralisation se fait en grande partie avec l'interaction des minéraux du socle et les sulfates sont les marqueurs de la zone instable. La variabilité de minéralisation des différents points de mesures sur la zone instable provient de l'hétérogénéité du milieu (distribution des minéraux au sein du socle et fracturation). La minéralisation des sources du versant stable traduit une altération en condition normale de la roche **(A18)**. Une analyse détaillée des variations de la conductivité électrique sur deux années hydrologiques met en évidence l'influence de la recharge dans la zone instable, traduisant un milieu réactif contrairement à la zone stable où le milieu est plus inertiel. Par ailleurs, le suivi temporel à haute fréquence améliore la compréhension des écoulements proposé lors des études précédentes où l'enrichissement des sulfates était attribué à une venue d'eau d'un synclinal triassique au-dessus de l'instabilité. L'hypothèse actuelle attribue les variations de concentrations en sulfates à des mécanismes d'altération différents entre les deux secteurs.

A la Clapière, la concentration en sulfates des eaux a également été identifiée comme étant un traceur chimique de la dissolution de minéraux sulfureux présents dans le gneiss qui est fissuré et de gypse du Trias **(A2, A12)**. Effectivement, une grande variabilité des concentrations en sulfates est observée depuis les sources du haut du glissement par rapport aux concentrations en sulfates des sources du bas du glissement. Les différentes concentrations de sulfates résultent de différents chemins d'infiltration et reflètent également une différence dans les temps de transfert liée à une anisotropie du matériel géologique entre le sommet et la partie centrale du terrain étudié **(A3, A4)**. Différentes simulations hydromécaniques **(A4)**, expérimentales par injection d'un grand volume d'eau suivi par traçage artificiel couplé à des investigations hydrogéophysiques **(A4, A10)** ont également permis d'identifier la localisation et la quantité d'eau infiltrée et leurs effets sur l'instabilité du versant de La Clapière notamment Le rôle des surface de glissement dans la stabilité du massif. Ces surfaces jouent un rôle d'une discontinuité pour l'écoulement, par l'augmentation conséquente de la porosité et de la perméabilité qui a été mesurée lors de l'injection d'un volume d'eau, et draine cette arrivée d'eau sous le glissement favorisant ainsi la stabilité du massif.

7 MOUVEMENTS DE FLUIDES ET MODELISATION GEOCHIMIQUE

Les interactions eau-roche sont régies par des lois à fondement thermodynamique et cinétique. Dans un système eau-roche, la thermodynamique permet de calculer si une transformation conduit à une diminution de l'énergie libre de l'ensemble du système considéré. Si tel est le cas, alors la transformation a tendance à se produire. Par exemple, si une solution est sous-saturée par rapport à un minéral, alors celui-ci a tendance à se dissoudre jusqu'à ce que la solution devienne saturée par rapport au minéral considéré, ce qui définit un nouvel état d'équilibre thermodynamique. La saturation d'un système correspond au rapport du produit ionique d'activité et de la constante d'équilibre relatifs à la réaction de dissociation de chaque minéral. Cependant, la thermodynamique ne s'intéresse qu'à la différence d'énergie entre l'état initial (le minéral sous-saturé au contact de la solution) et l'état final (la solution saturée par rapport au minéral considéré). Elle ne renseigne en rien sur le mécanisme de la réaction qui permet de passer de l'état initial à l'état final, ni sur le temps nécessaire pour que ce mécanisme soit exécuté. C'est précisément l'objet de l'étude de la cinétique des réactions chimiques dont la théorie de l'état transitoire constitue une application aux réactions entre fluides et minéraux (Aagaard et Helgeson, 1977 ; 1982 ; Lasaga, 1981). Lasaga (1984) établit la loi cinétique suivante :

$$\frac{dM}{dt} = k_m S_p \left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right) \quad \text{Eq. (1)}$$

A température constante et pour un minéral donné (constante cinétique k_m ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ fixée) dans un système eau-roche déterminé (la surface spécifique du minéral S_p en m^2 , est connue), la vitesse de dissolution d'un minéral M ne dépend que de la valeur du rapport entre le produit ionique d'activité (Q_m) et la constante thermodynamique d'équilibre (K_m) relatifs à la réaction du minéral considéré avec la solution. La vitesse de dissolution d'un minéral est positive si et seulement si le rapport Q/K est inférieur à l'unité et un minéral se dissout d'autant plus vite que la valeur de ce rapport est faible. L'estimation des vitesses de dissolution des minéraux permet de calculer les flux d'éléments de la roche vers la solution.

Suivant le milieu, la loi cinétique générale de dissolution de l'équation (1) devient :

$$k_{ta} = S_p * k_a * \text{Act}(H^+)^n * \left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right) \quad \text{Eq. (2)}$$

$$k_{tn} = S_p * k_n * \left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right) \quad \text{Eq. (3)}$$

$$k_{tb} = S_p * k_b * \text{Act}(H^+)^n * \left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right) \quad \text{Eq. (4)}$$

Avec k_t la vitesse de réaction selon que le milieu soit acide, neutre ou basique, k_m la constante de vitesse selon le milieu, n l'ordre de la réaction. L'équation (4) est modifiée pour les minéraux carbonatés, l'activité des protons est remplacée par la pression partielle de CO_2 . La vitesse totale de réaction est alors la somme des vitesses

selon les trois milieux. Le terme $\left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right)$ représente l'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique, où lorsque celui-ci est atteint, le minéral ne peut ni se dissoudre ni précipiter. Les vitesses de dissolution diminuent rapidement en fonction de la minéralisation de l'eau, pour être nulle à l'équilibre thermodynamique (Mayer et al., 2002).

7.1 Les modèles géochimiques : de l'expérimental en laboratoire au terrain

Le développement de modèles géochimiques depuis années 1980, ont pour but d'aider à la compréhension des processus géochimiques et de les interpréter. Deux types de modélisation ont été développés : la modélisation inverse et la modélisation prospective. Dans le premier cas, la modélisation est utilisée pour expliquer l'évolution des compositions chimiques ou isotopiques des eaux de sources plutôt que de prévoir leur composition future (Plummer et al., 1983 ; Plummer 1984). La modélisation inverse permet de calculer les transferts de masse lors de l'interaction eau-roche (dissolution, précipitation et dégazage) qui expliquent la différence de composition entre l'eau initiale et finale sans forcément connaître le trajet souterrain de l'eau. Elle est souvent une étape dans la détermination des processus géochimiques et l'estimation des paramètres à introduire pour des modélisations géochimiques plus complexes (Marini et al., 2000 ; Dai and Samper, 2006). La modélisation prospective quant à elle, a surtout été développée pour prévoir l'évolution d'un système eau-roche dans le cadre de stockage soit de déchets nucléaires (Trotignon et al., 1999), soit de CO₂ (Auqué et al., 2009+ références incluses). Les modèles géochimiques ont fait leur preuve pour comprendre les réactions géochimiques le long de trajets d'écoulement à une échelle régionale (Plummer et al., 1990). Enfin l'utilisation de modèle géochimique peut être utilisé pour évaluer les connexions hydrauliques des aquifères (Lu et al., 2008).

7.1.1 Calage des paramètres des modèles

L'utilisation de ces modèles cinétiques a nécessité l'acquisition de nombreux paramètres qui ont conduit à des études en laboratoire. C'est le cas, de nombreuses études expérimentales qui ont conduit à la détermination des vitesses de dissolution des minéraux silicatés et carbonatés (White and Brantley, 1995 ; Brantley et al., 2008 et les références citées dans ces articles). Palandri et Kharaka (2004) ont synthétisé l'ensemble des constantes cinétiques en fonction du milieu considéré (acide, neutre ou basique). Les mesures expérimentales des vitesses de dissolution de nombreux minéraux sont systématiquement plus rapide de plusieurs ordre de grandeur que ceux observés sur le terrain (White and Brantley, 2003 ; Maher et al., 2004). Par exemple, les cinétiques de dissolution de carbonates et d'oxydes de manganèse ont été calculées à partir de données de terrain. Ces valeurs sont nettement plus faibles de trois ordres de grandeurs que celles mesurées en laboratoire (Brown and Glynn, 2003). Plusieurs raisons sont évoquées pour expliquer ces différences. Les expériences ne reproduisent pas le terrain, car il est impossible de reproduire toutes les conditions physico-chimiques entre le laboratoire et le système naturel (Steeffel et al., 2005). Parmi les facteurs invoqués qui

contribue à la différence de résultat entre les deux approches, l'estimation des surfaces réactives est la plus citée. La surface réactive est souvent calculée à partir de considérations géométriques des dimensions des grains (Murphy and Helgeson, 1989 ; Santamarina et al., 2002) ou par des mesures de surface spécifique par adsorption d'un gaz ((Méthode Brunauer, Emmett et Teller dite BET) (Hodson, 2006). De nombreuses discussions sont se focalisent autour des différences entre les deux méthodes de détermination de ces surfaces réactives (Brantley and Mellott, 2000, Lüttge, 2005). Dans des milieux consolidés, s'ajoute la difficulté de quantifier la surface réactive pour un matériel minéralogiquement hétérogène et partiellement cimenté. Dans ces cas, il est généralement admis que la surface réactive des minéraux dans un milieu consolidé est beaucoup plus faible que celles estimées par une géométrie sphérique ou rugueuse des minéraux. Cette surface peut être réduite d'un facteur 100 si l'on tient compte de l'enrobage des minéraux masquant les surfaces fraîches (Zerai et al., 2006, Xu et al., 2007, Scislawski and Zuddas, 2010) et jusqu'à 1000 si l'on tient compte de la différence entre la surface totale et la surface réactive (Gaus et al., 2005). La surface réactive peut également être investiguée par imagerie et ainsi permet de quantifier la surface des minéraux réellement accessible au fluide qui représente un tiers à un cinquième de la surface totale en fonction de la porosité du grès (Peters, 2009). La surface spécifique peut être également déterminée à partir de la chimie de l'eau lors d'expériences de dissolution en partant du fait que la composition chimique de l'eau dépend du rapport entre la surface réactive de la roche et le volume d'eau qui réagit avec la roche (**R3**). La corrélation entre la concentration de la silice à l'état stationnaire dans les expériences de dissolution de basalte ou verre basaltique en système fermé avec le rapport masse de la roche/volume de solution (M/V) permet de déduire une surface réactive pour le milieu basalte/eau de mer de l'atoll de Mururoa. Les différentes méthodes d'investigations (chimique, BET et traitement d'image) mettent en évidence de très fortes variations allant de 0,06 à 0,7 m²/l (par analyse de la dissolution) à 103 à 5 105 m²/l (par mesure par BET) et 50 à 200 m²/l (par traitement d'image). Les mesures obtenues par BET traduisent en fait le degré d'altération de la roche (présence d'argiles) plus que la surface des minéraux qui réagit effectivement lors des interactions, alors que par traitement d'image seul le front d'altération du verre a été pris en compte (**C14**, **C15**).

Enfin, l'utilisation de ces modèles a également nécessité des calages entre résultats expérimentaux et théoriques. C'est le cas des travaux réalisés dans des roches poreuses ou les résultats de l'expérimentation de l'interaction fluide-grès montrent que les transferts de matière entre le fluide et la roche sont importants pour le fluide. C'est en analysant l'évolution chimique du fluide réactant que l'on peut voir la trace immédiate de l'altération du grès. Un état stationnaire de dissolution s'établit en quelques heures. Par ailleurs, les méthodes pétrographiques et les mesures pétrophysiques permettent quant à elles la mise en évidence de la modification des paramètres physiques de la roche initiale. Les lieux préférentiels de dissolution ont été visualisés. Ils se situent aussi bien à la surface des minéraux qu'au contact des grains de la roche. Les simulations thermodynamiques et cinétiques prévoient la néoformation

possible de kaolinite et d'une smectite magnésienne et ceci au bout d'un temps d'interaction très court (10 minutes). Or, l'analyse des effets de la percolation n'a pas permis de mettre en évidence la néoformation de ces minéraux argileux malgré les différentes méthodes d'investigations (RX, MEB, MET et microsonde électronique). Les précipitations sont probablement très lentes dans l'expérience. Les effets de la précipitation de ces minéraux néoformés dans la roche, notamment sur la porosité ainsi que sur les transferts qui en dépendent seront significatifs à plus long terme (**A1, B1, B2**).

Les tests de lixiviation sur les régolites marneux collectés sur le terrain ont pour but de valider un modèle géochimique transposable ensuite sur les données hydrochimiques *in situ*. Les interactions entre l'eau distillée et la roche broyée ont été réalisées avec un rapport eau-roche identique pour la même durée ce qui permet de comparer les résultats d'un échantillon à l'autre. Le protocole suivi est celui de Hageman (2007). L'objectif de la modélisation sur les lixiviats était de confirmer les processus d'interaction eau-matrice évoqués précédemment et caler l'outil pour la simulation des processus *in situ*. La modélisation a été réalisée avec le modèle PHREEQCI 2.17.4799 (Parkhurst and Appelo, 1999) associé à la base de données thermodynamique LLNL. Les simulations ont été conduites en mode cinétique (prise en compte de la vitesse de dissolution des minéraux). Plusieurs paramètres demeurent mal connus et ont fait l'objet d'une procédure de calage. Il s'agit d'une part des proportions réelles des éléments appartenant aux autres phases dans l'analyse minéralogique (gypse, dolomite et pyrite principalement) et d'autre part de la surface spécifique réactive des minéraux principaux. Des simulations ont donc été conduites en faisant varier la proportion de pyrite de 0,1 % à 2 %. Cette gamme semble raisonnable dans la mesure où, si l'on retire les argiles, la proportion des minéraux des autres phases ne doit pas dépasser 5 % selon l'analyse minéralogique. Pour le calcul de la surface réactive des minéraux, le modèle utilisé est celui de Murphy and Helgeson (1989) qui suppose une forme sphérique du grain. Cette estimation de S_p est évidemment entachée d'une erreur importante. Par ailleurs, la modification de S_p dans le modèle est une autre manière de moduler la proportion réelle des différents minéraux, ce qui doit témoigner surtout de la variabilité naturelle de la composition du régolithe. En conséquence, la modélisation a été tentée en faisant varier les surfaces réactives de la calcite et de la dolomite dans de larges gammes. Finalement, les résultats les plus cohérents se trouvent situés dans des gammes plus resserrées : entre 10 à 30 % de la S_p initiale pour la calcite et entre 50 % et 150 % de la S_p initiale pour la dolomite. Cette situation doit exister pour tous les minéraux mais elle est plus sensible sur le résultat pour les minéraux les plus solubles. De nombreuses simulations ont été entreprises et comparées entre elles avec un critère de qualité quantifiant l'écart entre l'observation et la simulation (**A17, CN14**)

7.1.2 Stratégie de modélisation

Les modèles géochimiques décrivent les transferts de matières dans les systèmes eau-roche, en mettant d'abord en œuvre les lois classiques de la thermodynamique. Il s'agit alors de considérer ce système eau-roche comme un système thermodynamique

composé d'un assemblage de constituants: les minéraux des roches et les espèces chimiques en solution. A température constante, les réactions chimiques qui se produisent spontanément entre les constituants du système eau-roche conduisent à une diminution de l'enthalpie libre de ce système thermodynamique. Les lois cinétiques classiques, intégrées au code de calcul, décrivent les vitesses de dissolution et de précipitation des minéraux et permettent de donner l'échelle de temps sur laquelle le système eau-roche évolue vers un nouvel équilibre thermodynamique. L'utilisation des modèles géochimiques permettent de déterminer les mécanismes qui régissent l'acquisition de l'eau au contact des minéraux des milieux fissurés (Fig. 6). Pour cela, la composition minéralogique initiale de la roche est introduite dans le modèle. La minéralogie est déduite d'analyse des RX sur la roche broyée. De ce fait, les néoformations présentes sur la surface des fractures sont «diluées» par rapport aux minéraux primaires qui constituent la matrice de la roche. L'analyse de la roche en lame mince permet d'identifier les phases secondaires qui seront autorisées à précipiter dans la simulation. Les minéraux primaires introduits dans le modèle se dissolvent au contact d'une eau initiale qui diffère selon les tests réalisés (eau de pluie, eau de source ou mélange entre les deux). Les paramètres physiques de l'eau initiale sont représentatifs des conditions de surface (oxydant et proche de la neutralité). Selon le mode de la simulation, les paramètres d'entrée sont soit une quantité de minéraux proportionnelle à leur abondance au sein de la roche (mode thermodynamique) soit des coefficients cinétiques propres à chaque minéral ainsi que leur surface de contact, ou surface spécifique, avec le fluide (en mode cinétique).

Plusieurs stratégies de modélisation ont été développées en fonction des caractéristiques propres à chaque site.

A Vougls, seul un diagnostic de l'état de saturation des eaux par rapport à la calcite et à la dolomite a été mis en œuvre afin de caractériser les zones à fort pouvoir colmatant dans le massif.

A la Clapière, le modèle KINDIS (Madé et al., 1990) basé sur des lois thermodynamique et cinétique a été utilisé afin d'expliquer la variation de la composition chimique des sources étagées du site. Un temps de transit relatif des eaux dans le massif été estimé par comparaison des transferts de matière théoriques et de la charge dissoute de la chimie des eaux de sources. Une modélisation inverse a permis de déterminer l'origine des sulfates issue de la dissolution du gypse ou de celle de la pyrite.

A Séchilienne, une modélisation inverse est réalisée à partir de la composition minéralogique du micaschiste et d'une eau de pluie dont la composition moyenne reflète des eaux de pluie des Alpes (Atteia, 1994), afin de caractériser les phases minéralogiques qui sont susceptibles d'expliquer la chimie des sources des versants stable et instable lors des processus d'interaction eau-roche, d'estimer les transferts de masse et de confirmer les hypothèses d'écoulements faites à partir des tests de traçage. Les résultats de ces simulations ont guidé le choix des paramètres d'entrée de la

modélisation prospective en utilisant le code PHREEQC. Dans ces simulations, il s'agissait d'expliquer les variations de concentrations de sulfates issues d'une longue chronique de données issue d'un massif qui se déforme.

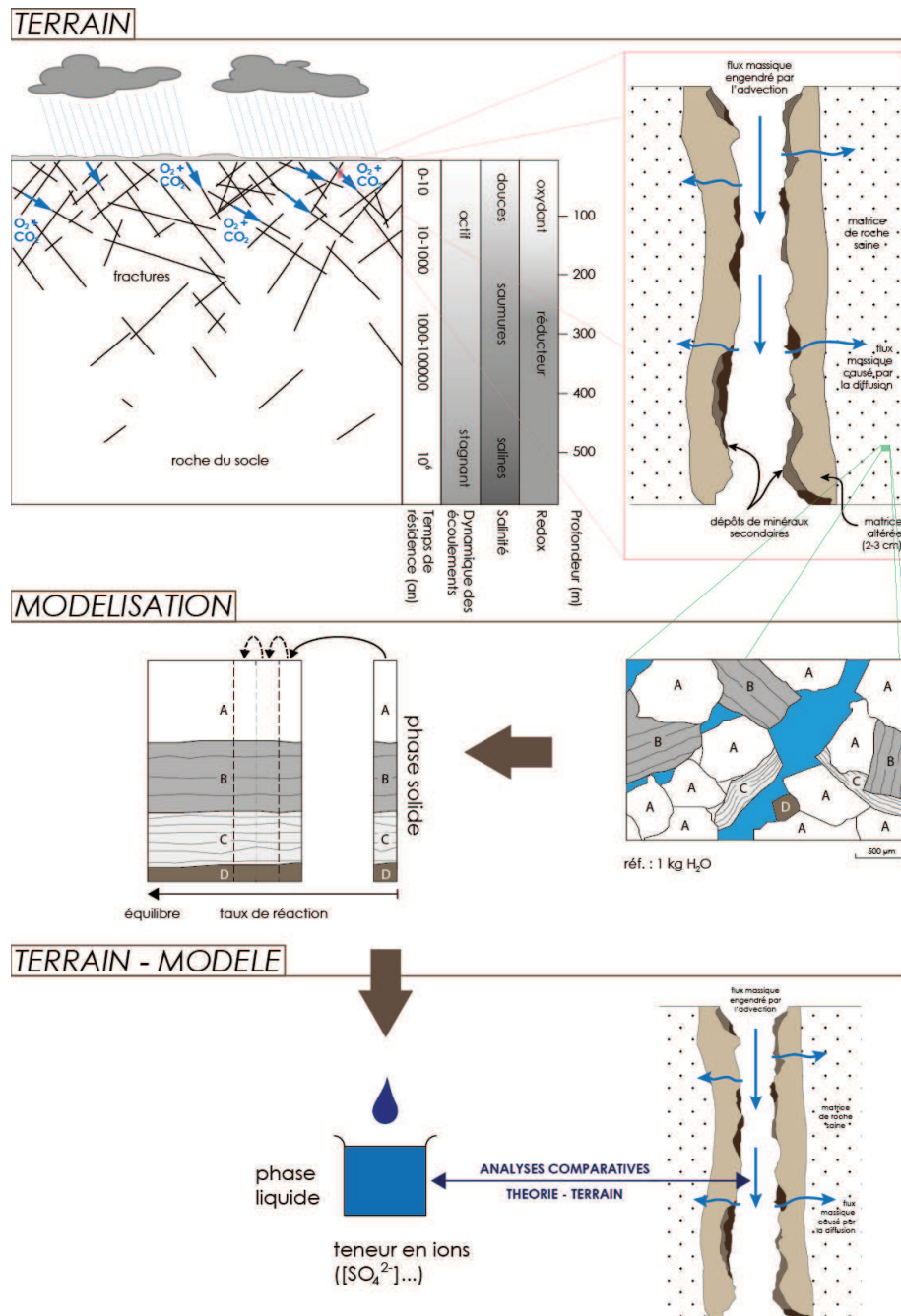


Figure 6: Principe de l'analyse comparative entre les données de terrains et de simulations géochimiques basées sur des principes thermodynamiques ou cinétiques. Les figures représentant de terrain ont été modifiées d'après MacQuarrie and Mayer (2005)

A Super Sauze, la méthodologie développée, afin de simuler au mieux les interactions eau-roche a été dans un premier temps de caler le modèle sur des données expérimentales acquises en laboratoire. Dans un deuxième temps, les paramètres initiaux du modèles ont été modifiés jusqu'à trouver une solution satisfaisante qui explique les concentrations mesurées sur le terrain. Le choix de travailler sur ce site, qui n'appartient pas à la catégorie des « aquifères fissurés » résulte d'une collaboration avec F. Cervi, en contrat post doctoral que j'ai co-encadré avec mes collègues d'Avignon. La compréhension des écoulements dans ce régithe marneux instable a été couplée à une étude hydrochimique. Cette étude a mis en évidence une très grande variation spatiale de la composition chimique dans cette structure. La question posée est de savoir si l'interaction de l'eau de pluie qui recharge la coulée avec les minéraux de la roche peut expliquer la chimie de l'eau prélevée dans la zone superficielle fracturée de l'aquifère

7.2 Apport de la modélisation à la compréhension des écoulements

7.2.1 *Ecoulement et colmatage (R6, R7, R9)*

Parmi les pathologies observées sur certains ouvrages, les irréversibilités piézométriques dans les fondations rocheuses sont à classer parmi les plus mal connues. La remontée de la piézométrie, associées ou non à une baisse progressive du débit global de drainage, sont en général attribuées soit à un « colmatage » du massif de fondation à l'aval de l'ouvrage, soit à une diminution de l'efficacité du dispositif d'étanchéité de la fondation à l'amont de l'ouvrage. En altérant les systèmes de drainage, ces colmatages induisent localement des montées de la piézométrie qui sont susceptibles de menacer la sécurité de l'ouvrage. Les mécanismes à l'origine du colmatage des appuis rocheux du barrage de Vouglans ont été déterminés à partir de la modélisation des états d'équilibre. Le résultat majeur est que dès leur entrée dans le massif rocheux depuis le lac, les eaux sont sursaturées par rapport à la calcite et sont donc susceptibles de précipiter. Dans le massif, les interactions avec la roche font que les eaux sont proches de l'équilibre par rapport à la dolomite dans certains secteurs. En précipitant, les dépôts de calcite colmatent les appuis et maintiennent l'état de pseudo équilibre avec la dolomie. La cause principale des précipitations est un réajustement dans l'eau de la pression partielle de gaz carbonique à la pression atmosphérique. Ce mécanisme se produit dans la zone d'influence des drains, soit par simple variation de pression partielle de CO₂ de l'eau qui passe d'une valeur forte dans les fissures très fermées de la roche à une valeur plus faible dans les fissures plus ouvertes et le cylindre très large du drain, soit par dégazage à l'interface zone saturée/zone non saturée qui, pour un drain dirigé vers le haut peut se situer en limite entre le drain et la roche encaissante ou même en partie dans le rocher.

7.2.2 *Mécanisme d'acquisition de la chimie de l'eau ;*

Les analyses chimiques réalisées sur les différents exutoires des différents sites ont la particularité d'avoir un signal chimique contrasté. Les signaux chimiques les plus

contrastés sont ceux mesurés sur les sites de la Clapière et de Super Sauze. Outre les conditions d'écoulement proprement dites (impact des écoulements préférentiels notamment), l'interaction eau-matrice et la nature chimique résultante des eaux revêtent une grande importance. L'hydrogéochimie et la géochimie permettent de renseigner indirectement sur l'écoulement des nappes dans le versant et directement sur l'altération des roches.

Exemple du glissement marneux de Super Sauze (O4)

Dans les problèmes d'instabilités de versant à contrôle hydrologique, les questions de l'origine de l'eau et les modalités de la recharge sont primordiales. Sur le glissement de Super-Sauze, la recharge locale par la pluie ou la fonte des neiges ainsi que les mécanismes d'infiltrations préférentielles ont été bien identifiés et décrits (Malet et al., 2005 ; Debieche et al., 2011 ; Krzeminska et al., 2012). Cependant des investigations hydrochimiques (A9) et de nouvelles approches de modélisation (Travelletti, 2011) ont montré que les processus de recharge devaient probablement intégrer d'autres sources d'eau. Comme pour les eaux issues des lixiviations, le modèle PhreeqC a été utilisé pour simuler les interactions eau de pluie- marnes afin de reproduire les conditions *in-situ*. Les résultats de cette première simulation indiquent que le modèle sous-estime la concentration en magnésium mesurée et surestime grandement la concentration en calcium. Le modèle a ensuite été appliqué en respectant les données obtenues avec les simulations sur les lixiviats. Le résultat de cette simulation converge avec celui obtenu avec les lixiviats et valide ainsi, le choix des paramètres du modèle (proportions respectives en pyrite, calcite, dolomite), mais des divergences existent encore entre les eaux simulées et les eaux de nappe. Par contre, il prouve que l'utilisation des données géochimiques et minéralogiques du laboratoire conduit à surestimer l'intensité des interactions eau-roche car une partie seulement des minéraux est accessible à l'altération. Afin d'améliorer la simulation, un troisième groupe de tests a été réalisé en modifiant la nature de l'eau initiale mais en introduisant une composition d'une eau plus riche en sodium, issue d'une source marneuse à l'amont du glissement. Cette source draine une partie du massif situé au-dessus du glissement. Elle sort au sein d'une zone marneuse stable (probablement marne argovienne) mais le massif dans son ensemble comprend des faciès divers, avec notamment différentes séries de calcaires. La bonne adéquation entre le modèle et l'observation prouve la diversité de l'origine de la recharge de la nappe du glissement. Une partie de la recharge pourrait donc provenir de ces niveaux superficiels. Il faut également noter que, si on reste dans une gamme de paramétrage acceptable et quelles que soient les hypothèses de travail, le modèle n'a jamais pu simuler les fortes concentrations en sodium observées sur le terrain, particulièrement dans la partie amont du glissement. La modélisation montre clairement que la nature du matériau marneux, tel qu'on le connaît sur le glissement, n'est pas en mesure de produire par altération les concentrations en sodium observées.

Sur le glissement de Super Sauze, l'étude de la variation spatio-temporelle de l'hydrochimie couplée à la modélisation indique que les eaux ont des origines diverses.

L'intervention d'une eau additionnelle profonde révèle une interaction complexe entre le système hydrogéologique local et superficiel et un système profond régional. L'analyse des données hydrogéochimiques tend à indiquer que l'origine de l'eau du système souterrain de Super-Sauze est à rechercher, au moins en partie, au-delà des limites topographiques du glissement. La forte concentration en sodium à l'amont pourrait même montrer qu'une origine évaporitique de l'eau de recharge existe par le lessivage des facies triasiques à la base du klippe de Lan. C'est aussi à la base des séries allochtones que l'on trouve le Trias et les faciès à l'origine probable d'une forte concentration des eaux (cargneules, gypse, argilites). Le drainage de ces eaux dans les séries autochtones est vraisemblablement favorisé par l'existence de faisceaux de failles méridiennes d'âge Crétacé supérieur ayant rejoué au Pliocène, et recoupant toutes les unités autochtones dont les Terres Noires. Ce processus complexe est supposé participer à l'alimentation du glissement dans la partie amont du système. Il se surimpose à un système hydrogéologique local alimenté par la pluie et la fonte des neiges sur l'aire d'extension du glissement. L'intervention du système régional profond est supposé assez continue. Cette arrivée d'eau « par le bas » dans la partie amont joue probablement un rôle dans la déstabilisation mécanique et l'érosion chimique à la base du glissement. Les anomalies chimiques et isotopiques rencontrées dans les eaux de la coulée correspondent d'ailleurs aux secteurs où le glissement est le plus actif (**A9, A17, CN12 ; CN14**).

Exemple du glissement de La Clapière

Le site de La Clapière présente une différenciation chimique des eaux, allant respectivement d'un faciès Ca-Mg-HCO₃ depuis le haut du glissement à un faciès Mg-Ca-SO₄ vers le bas. Cela se traduit également par un degré de minéralisation qui augmente en suivant le même profil. L'analyse de la chimie de l'eau a montré qu'en pied de glissement les teneurs en sulfates ne pouvaient résulter d'une interaction eau-gneiss par infiltration directe d'une eau de pluie ou via le fluvio-glaciaire plaqué sur le socle. Afin d'expliquer ces fortes concentrations, un modèle géochimique d'interaction eau-roche a été développé (**A2**). L'acquisition de la chimie de l'eau de source a été testée en fonction de la composition chimique de deux types d'eau qui sont le signal d'entrée dans le système (fonte de neige et eau de pluie) et l'abondance des minéraux primaires (quartz, plagioclase, muscovite, biotite) et des minéraux accessoires (le feldspath, la calcite, la chlorite et la pyrite). Sur le versant gneissique de La Clapière, les résultats de la modélisation géochimique montre que les concentrations des sulfates comprises entre 0 à 130 mg/L mesurées dans les sources de la partie supérieure du glissement sont compatibles avec la dissolution de la pyrite présente dans le gneiss, quelle que soit la composition de l'eau initiale. Par contre, les concentrations élevées de sulfates (600-800 mg/L) analysées dans les sources de pied de glissement ne peuvent pas être expliquées par le résultat des simulations. D'un point de vue hydrogéologique, au sommet de la pente, l'eau souterraine s'écoule directement par gravité dans une zone décomprimée fissurée suivant différents chemins d'écoulement. L'eau est guidée par des fissures de retrait formant des crevasses, remplies partiellement de colluvions, créant des drains

linéaires fortement perméables. Cette zone surmonte une zone peu comprimée plus en profondeur (**A4**). Des aquifères perchés au sein de des matériaux perméables sont drainés par des sources pérennes localisées dans cette partie du de la pente. Un aquifère basal est drainé par des sources en bas de pente et au pied du glissement. Les résultats de la simulation géochimique tendent à impliquer des écoulements de l'aquifère basal dans une structure non exposée cachée sous la pente. D'après le contexte géologique local, ces roches ne peuvent être que des gypses triasiques piégés sous un chevauchement majeur situé au pied du glissement. L'origine de ces sulfates a été démontrée par une modélisation inverse réalisée par S. Binet dans le cadre de sa thèse. Les transferts de matière ont été quantifiés et les résultats prouvent que les sulfates en pied de glissement sont bien issues en grande partie de la dissolution du gypse, avec un apport initial de sulfates issus de la dissolution de la pyrite acquise lors du transit des eaux dans le massif (**A12**).

Par ailleurs, la comparaison entre les charges totales dissoutes (TDS) dans l'eau mesurées et calculées permet de préciser le type d'infiltration (eau de pluie ou de fonte de neige) et d'établir un temps de résidence relatif des eaux dans le massif. L'analyse des chroniques de données des sulfates (marqueur des eaux du réservoir) et des nitrates (marqueur des eaux d'infiltration) avec la pluviométrie sur trois sources du glissement affine ces temps de séjour entre 1 à 20 jours (**A4**).

Exemple de l'instabilité de Séchilienne

Sur Séchilienne, la modélisation inverse permet de vérifier l'influence du transit de l'eau dans les formations sédimentaires sur les sources qui drainent le versant. Quatre faciès chimiques ont été mis en évidence, qui provient de trois origines différentes : les moraines, les roches carbonatées et les micaschistes. Dans le cas des sources du versant stable, les résultats montrent que les concentrations en magnésium proviennent à 90% de la dissolution de la dolomite et 10 % de la dissolution de la phlogopite. 87% du calcium provient de la dissolution de la dolomite et les 14 % restant de la dissolution de la calcite. Les fortes concentrations en magnésium résultent d'un transit des eaux dans la couverture sédimentaire. Dans le cas de la zone instable (venue d'eau dans une fissure de la galerie de reconnaissance), les concentrations en magnésium proviennent à 37% de la dissolution de la dolomite et 63 % de la dissolution de la chlorite. 42% du calcium provient de la dissolution de la dolomite et les 58 % restant de la dissolution de la calcite. Cela montre que la chimie de la zone instable est également influencée par une eau transitant dans du matériel plus dolomitique (**A18**).

Une modélisation prospective des interactions eaux-roche de la zone instable a été réalisée dans le cadre du stage de recherche de master effectué par C. Baudement, où il s'agissait d'établir une relation entre la déformation du versant et le signal hydrochimique (CN11). Un modèle hydrogéologique en trois dimensions du versant a été élaboré à partir du géo-modeleur Gocad. Les failles cartographiées en surface ont été extrapolées en profondeur et les indices de fracturations relevés dans les galeries souterraines permettent de recalculer l'emplacement de certaines failles. Une analyse des états de contraintes sur les principales failles de versant permet de déterminer leur

tendance au glissement ou à la dilatance. Cette analyse permet de localiser et de quantifier les surfaces activées de ces plans de failles. Enfin, une analyse de l'altération géochimique est réalisée à partir d'un modèle cinétique des interactions eau-roche. L'ajustement de ce modèle aux valeurs de terrain permet de faire des hypothèses sur le choix des phases minérales qui participent aux interactions. Dans ce cas, le modèle qui reproduit le mieux les valeurs mesurées est celui où la calcite est à l'équilibre, de la dolomite a été introduite comme minéral primaire (suivant les résultats de la simulation inverse), la $p\text{CO}_2$ à une valeur nettement supérieure par rapport à la pression atmosphérique, ce qui laisse supposer une infiltration dans un sol épais. Ces hypothèses sont cohérentes avec les résultats de la simulation inverse, même si elle suppose une origine du calcium par la dissolution de la calcite. Cette acquisition peut se faire au cours de l'infiltration sur une formation sédimentaire (colluvions en remplissage des fissures comme c'est le cas à la Clapière).

Durant la simulation, les concentrations en sulfates sont contrôlées par la dissolution de la pyrite. Le modèle arrive à reproduire les concentrations en sulfates mesurées sur le terrain. Cette altération libère des protons qui vont consommer les bicarbonates produits par la dissolution des minéraux carbonatés en libérant du CO_2 et H_2O . Ceci explique la gamme de pH (entre 7 et 8) mesurée sur les eaux de Séchillienne malgré la production de protons. Cette succession de réactions chimiques conduit à l'appauvrissement en ions bicarbonates par rapport au calcium et magnésium, ce qui explique qu'ils soient équilibrés par les sulfates. L'oxydation de la pyrite conduit au dépôt d'une couche d'hydroxyde de fer à sa surface, qui atténue son altération au cours du temps (diminution de la surface d'interaction). Le pH est stable sur toute la simulation géochimique (pH initial de 6,22 jusqu'à 7,48). Selon les tests, les marges d'erreur sont acceptables ($\pm 15 \text{ mg/L SO}_4$; $\pm 10 \text{ mg/L Ca}$; $\pm 5 \text{ mg/L Mg}$; $\pm 15 \text{ mg/L HCO}_3$). Les concentrations en sulfates analysées d'une première campagne (1996 et 1997) ainsi que celles d'une deuxième campagne (2010-2012) sont reportées sur la courbe théorique des sulfates. Ces deux périodes se différencient nettement sur cette courbe. La première période de temps est caractérisée par une faible interaction eau-roche (charge dissoute faible), alors que les données de la deuxième campagne présente une charge dissoute plus importante, résultant d'une interaction plus conséquente. Trois hypothèses sont émises pour expliquer cette différence dans la mesure où des paramètres extérieurs au système n'ont pas variés depuis 1996 (Fig. 7). La première hypothèse est qu'en raison de la dégradation du massif, les failles drainant l'eau se sont refermées, le temps de contact de l'eau avec la roche a augmenté et la charge dissoute de la solution augmente en conséquence. Une autre hypothèse est que l'ouverture de nouvelles fractures augmente le temps de contact de l'eau avec la roche. L'eau emprunte des chemins différents dans le réseau de fractures et interagit avec de nouvelles surfaces de contact. Enfin, la dernière hypothèse met en jeu le comportement cisailant de la faille qui peut réactiver de nouvelles surfaces. La pyrite fortement altérée présente une couche d'oxyde. Le cisaillement permet la réactivation de ces surfaces de contact en les nettoyant et l'eau se minéralise à nouveau.

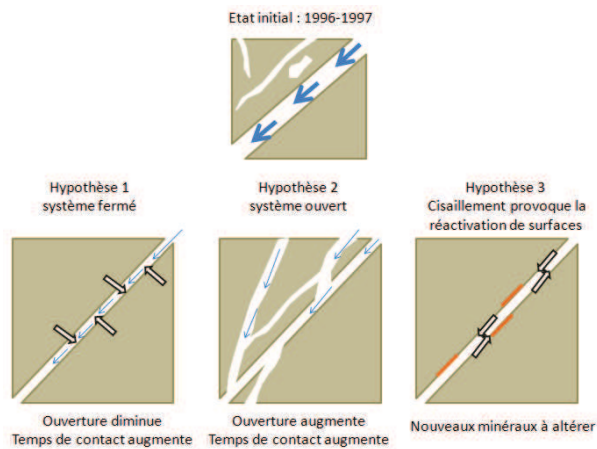


Figure 7: Schéma des hypothèses expliquant les variations des concentrations de sulfates depuis 1996 jusqu'à 2012 (D'après C. Baudement)

Si on augmente la surface de contact de 60%, les deux périodes se retrouvent confondues sur la même courbe théorique d'acquisition de sulfates. Il faut maintenant faire le lien avec l'augmentation de la surface d'activation des failles identifiées par la modélisation hydromécanique.

8 CONCLUSION-

L'hydrochimie est un outil d'investigation géologique de l'architecture du réservoir souterrain et également un outil d'analyse hydrologique destiné à déterminer l'origine, les chemins et le temps de résidence des eaux. Lorsqu'elle est utilisée comme une technique de traçage, l'approche hydrochimique est l'une des seules méthodes qui permettent une intégration spatiale des processus. Cela signifie que l'analyse d'entrée-sortie est réalisée à l'échelle du système étudié. C'est typiquement le cas lorsque l'eau est échantillonnée à une source, qui représente la sortie de tout l'hydrosystème. L'hydrochimie utilisée avec succès dans différents milieux fracturés permet de définir des typologies d'eau, d'identifier la participation des différents réservoirs ainsi que le rôle des zones perméables et non perméables à l'écoulement. D'autre part, ces méthodes peuvent également mettre en évidence l'existence de variations lithologiques ou de structures géologiques qui ne sont pas visibles à partir d'investigations géologiques classiques. Compte tenu de la complexité de ces milieux, l'étude des processus de minéralisation fondée sur des modèles géochimiques apparaît comme un complément indispensable à l'interprétation des informations géochimiques. Enfin, au-delà du rôle de traceur des sources d'eau, les caractéristiques hydrogéochimiques au sein d'un versant instable sont susceptibles de jouer un rôle sur l'altérabilité des matériaux et donc sur leur fragilisation mécanique.

L'analyse du signal chimique à l'exutoire de l'aquifère permet une caractérisation géochimique de l'aquifère dans le temps et dans l'espace. La compréhension de l'évolution hydrochimique est possible en couplant la mesure hydrodynamique à la mesure hydrogéochimique. Comprendre les enregistrements des paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques à l'exutoire des aquifères passe avant tout par une compréhension des liens entre les différents compartiments de ceux-ci (Fig. 8).

Le traçage naturel a permis d'étudier les relations drain-matrice dans le karst (quantification du stockage), la relation entre phénomènes hydrauliques et comportement mécanique des fissures d'un massif dans les instabilités de terrain. Associé à la modélisation géochimique, il a permis la validation de modèles conceptuels d'écoulement dans les milieux fissurés à double perméabilité.

Tout d'abord, le sol joue un rôle régulateur important dans le temps de transfert des eaux de recharge, ce compartiment ne doit donc pas être négligé dans les études sur le fonctionnement des hydrosystèmes. Le processus d'infiltration (entre infiltration diffuse et concentrée) est important dans l'origine des eaux à l'exutoire. Les volumes d'eau infiltrés de manière diffuse vont être préférentiellement stockés dans les discontinuités peu perméables de la ZNS. Au contraire, l'eau infiltrée aux pertes va transiter dans les discontinuités près perméables et subir peu de modifications chimiques lors de son transit à travers la ZNS. Une fois parvenue dans la ZS, ces eaux vont se mélanger suivant l'état hydraulique des discontinuités les plus perméables. La réponse hydrologique du système varie selon le niveau d'eau initial de la nappe. L'infiltration rapide de l'eau dans les drains semble être un processus principal dans les périodes de hautes eaux (60% de l'eau de pluie s'infiltre via les conduits), alors qu'en basses eaux l'eau stockée dans la matrice peut représenter des volumes importants qui seront chassés des drains par effet piston en début de crue. La participation de l'eau pré-événementielle varie fortement avec l'intensité de la pluie et de l'état hydrique du système. En période de basses eaux, il peut y avoir jusqu'à 100% de l'eau pré-événementielle drainée par effet piston, sans dilution par l'eau de pluie infiltrée. Au contraire, en période humide, les écoulements dus à un effet piston sont mineurs par rapport à l'infiltration rapide des eaux de pluie car seul 20% du volume d'eau des conduits est de l'eau pré-événementielle. La différenciation du message chimique apporté par l'eau en circulation dans les fractures ouvertes du message apporté par l'eau stockée dans de fines fissures permet également de définir une fonction retard pour les simulations du transport et de la restitution des éléments polluants.

Enfin, la construction de structures de génie civil entraîne des modifications des écoulements dans la ZNS, notamment par des changements des propriétés hydrauliques dus à la précipitation de phases secondaires. Selon l'orientation des drains dans le massif, les dépôts se font dans les secteurs de plus faible vitesse dans le milieu saturé, soit à l'interface ZS/ZNS dans le milieu non saturé. Il semble qu'il y ait une correspondance entre les zones à infiltration lente du lac et les zones de colmatage le plus intense. Inversement, aucune indication sur l'intensité du colmatage des drains situés dans les zones à infiltration rapide n'a été identifiée.

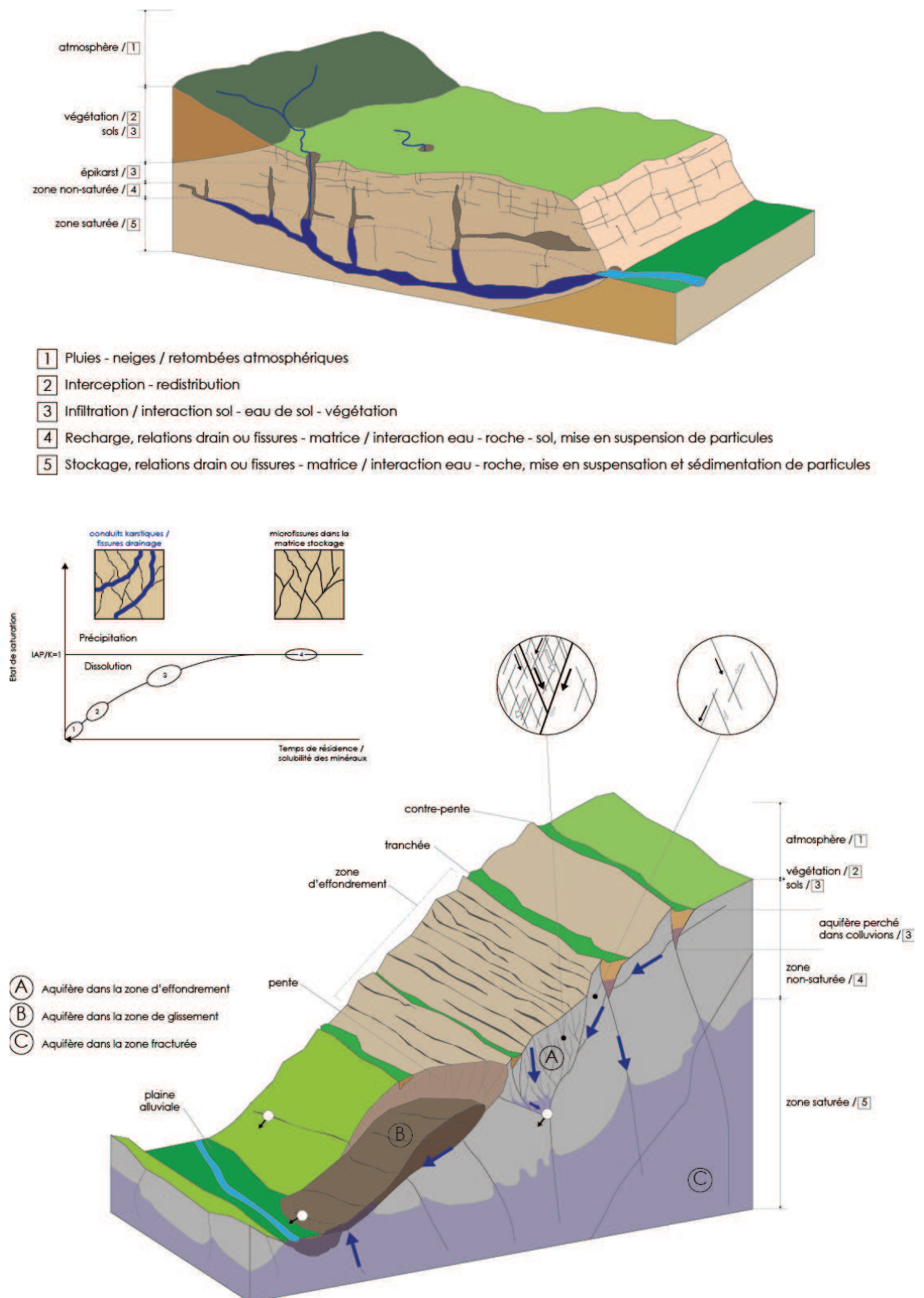


Figure 8 : Contribution des différentes études à la connaissance des écoulements dans des milieux à faible contraste lithologique.

L'analyse combinée de traceurs artificiels et naturels permet de discriminer des zones avec des écoulements préférentiels, réactifs et rapides dans les zones fracturées contre des écoulements plus diffus, inertiels et lents dans la roche moins fracturée.

Différentes connexions hydrauliques ont été mises en évidence, notamment l'importance des failles qui jouent le rôle de drains et permet l'écoulement d'eau infiltrée dans la couverture sédimentaire bien au-delà de l'instabilité. Les surfaces de glissement à la Clapière, jouent un rôle d'une discontinuité pour l'écoulement, par l'augmentation conséquente de la porosité et de la perméabilité et draine cette arrivée d'eau sous le glissement favorisant ainsi la stabilité du massif. Dans les zones non saturées du milieu sain et peu fracturé, les écoulements se font selon un faible transit et un faible stockage dans cette zone du massif. Dans les zones décomprimées, l'écoulement suit deux voies qui correspondent à un réseau de fractures perméables à faible stockage et un réseau de fractures moins perméables à stockage élevé et à transit lent. La source naturelle de la zone décomprimée draine donc des milieux à double perméabilité avec une composante de transit rapide et une composante transit lent qui est masquée par la première composante.

L'hydrogéochimie et la géochimie permettent de renseigner indirectement sur l'écoulement des nappes dans le versant et directement sur l'altération des roches. Les faciès chimiques déterminés traduisent l'origine des écoulements en fonction des différentes lithologies. La différence de minéralisation donne deux informations selon la période hydrologique. La variation du signal sur l'année hydrologique indique une réactivité du milieu lors de la recharge, donc un milieu fissuré bien connecté. Le degré de minéralisation, résultant des interactions eau-roche est lisible en basse eaux. Ce degré de minéralisation traduit soit un degré d'altération ou un le temps de séjour plus ou moins long dans les fissures. La mesure des concentrations en sulfates permet de localiser dans le temps et dans l'espace l'arrivée des eaux d'infiltration à l'origine des impulsions mécaniques du versant. Durant la période de faible activité du massif, les sulfates analysés dans les sources de pied de glissement diminuent en fonction du temps. Lors de la réactivation du massif, qui crée de nouvelles surfaces réactives, les concentrations en sulfates augmentent, pour diminuer à nouveau. Ces variations de sulfates sont expliquées par leur origine, c'est-à-dire l'altération de la pyrite, minéral qui s'oxyde dans les conditions oxiques de surface. Le même phénomène est observable dans les massifs fissurés de socle à l'échelle d'une vallée alpine dans lesquels on observe en plus une réponse différente selon l'état de déformation du réservoir.

Les analyses chimiques réalisées sur les différents exutoires des sites étudiés résultent de l'interaction eau-matrice et la nature chimique résultante des eaux revêtent probablement une grande importance dans le processus de dégradation de la roche. Effectivement, les eaux souterraines ont été très tôt reconnues comme étant des systèmes à l'équilibre partiel ou à l'état pseudo-stationnaire, c'est-à-dire, où certaines réactions réversibles sont entraînées par une ou plusieurs réactions irréversibles. Les eaux naturelles qui semblent être à (ou proche de) l'équilibre avec une phase minérale

donnée, selon le calcul de spéciation, peuvent être en fait être sur ou sous-saturées par rapport à cette même phase minérale, par le jeu d'autres réactions irréversibles. Un des objectifs futur est de quantifier la détérioration des matériaux en considérant la zone saine stable comme l'état initial du versant avant tout désordre et la zone mobile comme l'évolution ultime de celui-ci.

Finalement, la structure des aquifères karstiques se différencie clairement des aquifères fissurés de socle au niveau de la répartition des écoulements. Néanmoins, les contrastes de perméabilités ont un effet similaire sur l'écoulement, notamment entre les échanges entre les zones perméables et les zones peu perméables.

9 MESURES ET OBSERVABLES

9.1 Mesures

La chimie des eaux, est un signal très fin qui permet la localisation dans le temps et dans l'espace de l'arrivée des eaux d'infiltration à l'exutoire. Elle donne également des informations globales sur les circulations d'eau à l'échelle de l'aquifère.

L'accès aux différents écoulements dans l'aquifère est également rendu possible par des accès naturels (conduits karstique) ou anthropiques.

L'accès aux mesures dans un environnement naturel permet un échantillonnage de l'organisation karstique du milieu et des écoulements hiérarchisés ainsi que des mesures plus spatiales (échelle du BV) de l'écoulement (Fig. 9).

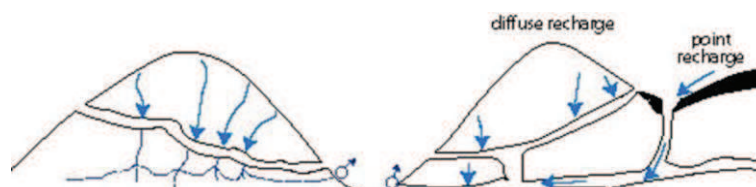


Figure 9 : Ecoulement en milieu naturel non perturbé

L'accès aux écoulements dans les galeries artificielles permet un échantillonnage en fonction de la variabilité des unités parce que les galeries recoupent de manière aléatoire les fissures. La mesure plus ponctuelle dans les venues d'eau des fissures permet d'étudier plus finement les processus, car il y a moins de mélange d'eau (Fig. 10).



Figure 10 : Ecoulement en milieu naturel perturbé

Ces mesures sont bien sûr, complémentaires et permettent une meilleure compréhension des circulations d'eau dans un massif fissuré. Par contre, les galeries artificielles peuvent modifier les propriétés hydrauliques du réservoir en créant des gradients hydrauliques plus ou moins forts vers les points de rencontre entre les fissures et les galeries. Ces modifications hydrauliques peuvent engendrer des modifications du signal chimique, comme par exemple à Vouglans, où des problèmes de colmatage ont été rencontrés dans les assises rocheuses du barrage.

L'analyse croisée des données du traçage artificiel et du traçage naturel permet la discrimination fine des différents types d'eau en fonction de leur origine. Le rôle de l'infiltration diffuse sur le transit de l'eau par rapport au rôle de l'infiltration concentrée permet de déterminer des coefficients de retard par rapport à l'infiltration, paramètres d'entrée à la modélisation hydrodynamique.

Le suivi de la chimie des sources, notamment des éléments majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , SiO_2) couplé à des prélèvements ponctuels (isotopes de l'eau) permet de renseigner sur la recharge (mécanismes d'écoulement, temps de transit, inertie du système) ou l'étiage (origine et chemin de l'eau souterraine) du ou des aquifères. D'autre part, le suivi de traceurs naturels (variable selon les minéraux en contact avec l'eau) peut également mettre en évidence l'existence de variations lithologiques ou de structures géologiques qui ne sont pas visibles à partir d'investigations géologiques classiques.

Les principaux paramètres pertinents de l'étude physico-chimique, calés sur une étude hydrodynamique fine du système sont :

- les chlorures, nitrates et carbone organique dissous (COD), qui sont de bons traceurs de l'infiltration et des temps de résidence courts (eau de la zone non saturée). Les chlorures et nitrates sont des traceurs conservatifs en milieu oxygéné, ils signent les flux d'eau de lessivage du sol et de l'épikarst. Le COD est un traceur naturel dont la teneur décroît avec le temps (minéralisation). Originaire de l'activité biologique dans les sols, sa teneur trace le temps de séjour de l'eau dans le système.

- Le magnésium, le strontium, le calcium, le carbone-13 et la silice sont des traceurs des séjours plus longs de l'eau, particulièrement dans les réserves noyées. Avec des cinétiques de dissolution différentes, les alcalino-terreux, par leurs rapports respectifs (Mg/Ca , Sr/Ca) permettent de différencier, dans un même aquifère, les eaux d'infiltration des eaux de réserve. Le carbone-13, isotope stable dont l'abondance dans les eaux des systèmes carbonatés (-11 ‰) est une teneur intermédiaire entre celle de la pédosphère (-22 ‰) et celle des carbonates marins (0 ‰ par définition) s'échange, au cours des temps de séjour longs, avec le carbone des carbonates. Sa teneur évolue alors vers des valeurs moins négatives. En outre, si l'eau est en contact avec le CO_2 pédogénique (milieu ouvert de l'épikarst) l'échange isotopique l'appauvrit en ^{13}C . Cet écart avec les valeurs initiales est utilisable comme traceur du temps de séjour de l'eau dans l'aquifère. Moins l'échantillon est négatif, plus il aura séjourné longtemps dans l'hydrosystème.

- Les sulfates sont des traceurs conservatifs en milieu oxique, de l'infiltration. Ils signalent les flux d'eau en contact avec les évaporites ou en contact avec des minéraux sulfureux, essentiellement la pyrite dans les roches de socle. Par contre, les variations de concentration en sulfates dans l'eau transitant dans les fractures, peuvent être un indicateur de la dégradation des versants instables. La variation temporelle des concentrations de ces ions est dépendante de deux facteurs principaux : les conditions de circulation en milieu perméable qui favorise l'infiltration directe et l'interaction chimique eau-la roche. Les variations de ces concentrations en sulfates sont expliquées par l'altération de la pyrite : les pics des concentrations en sulfates sont dus à la réactivation de nouvelles surfaces minérales lors du déplacement du versant instable qui génère un endommagement de la roche. La diminution de ces concentrations est due au mécanisme même de l'altération de ce minéral : une couche d'oxyde de fer se forme à la surface lors de l'altération, isolant de l'eau les surfaces de la pyrite.

9.2 Observables

L'objectif d'un observatoire est de fournir des mesures qui permettent :

- de caractériser à diverses échelles l'hydrodynamique des aquifères fissurés sous l'action de forçage climatiques et anthropiques,
- de modéliser les processus,
- d'extraire des observations, de signaux caractérisant un changement de régime,

L'Observatoire Multidisciplinaires des Instabilités de Versants (OMIV) surveille quatre sites glissements de terrain qui sont représentatifs des mécanismes impliqués dans les Alpes françaises (roche dure / roche peu consolidée, mouvement lent/rapide des pentes). Depuis 2007, l'OMIV est un SO INSU. Sur chacun des sites, l'OMIV fournit en continu des enregistrements en libre accès de la cinématique des glissements de terrain, la réponse sismique, et, depuis peu, les caractéristiques hydrogéochimiques des fluides circulant dans le massif. Néanmoins les observations, interprétations et modélisations développées sont dans un état d'avancement différent selon les sites étudiés, ce qui requiert à présent un suivi en continu des paramètres hydrogéochimiques selon des protocoles de prélèvement et d'analyses adaptés. Ces observations doivent permettre notamment de lever les verrous scientifiques suivants :

- quelles sont les origines (surface, profondeur) des flux d'eau et de matière transitant au sein ou à proximité de la masse instable ? ;
- quels sont les temps de résidence de ces eaux dans les aquifères ; peut-on quantifier des flux ? ;
- peut-on identifier des seuils de paramètres hydrogéologiques qui contrôlent un changement d'état ou de régime dynamique de la masse instable ? ;

- existe-il des signatures chimiques spécifiques à des compartiments de glissements caractérisés par des cinématiques différentes, et les variations dans ces signatures pourraient-elles être utilisées comme précurseurs de la rupture ? ;
- comment s'organise la relation complexe entre altération chimique, modifications hydrodynamiques et fragilisation/mouvements du matériau ? ;
- quelles sont les conséquences des mouvements de terrain sur la chimie des eaux ?

L'établissement de chroniques de données (chimie, débit, température et conductivité de l'eau, évolution du couvert végétal) en fonction des conditions météorologiques, doit permettre d'approfondir la réflexion menée sur la caractérisation des écoulements souterrains ou sur les déplacements mesurés sur les sites instables en fonction des conditions hydrologiques rencontrées. Par exemple, l'utilisation de la mesure en continu de la chimie des eaux peut servir comme outil préventif d'un déplacement important lors de changements climatiques.

Les suivis chimiques mis en place par le laboratoire d'hydrogéologie de l'UMR Chrono-Environnement depuis 1998 sur Séchilienne, et qui s'inscrivent maintenant dans le cadre de l'OMIV ont permis dans les deux cas de relier le signal chimique, notamment les concentrations en sulfates à la déformation. Néanmoins, il se pose le problème de l'acquisition en continu de ce paramètre ou de n'importe quel autre paramètre chimique corrélé aux mécanismes qui dirigent les mouvements gravitaires. En effet, à l'heure actuelle, il n'existe pas d'appareil qui permette une acquisition en continu et avec une bonne résolution de paramètres chimiques. La conductivité mesurée est en partie expliquée par la concentration en sulfates. La conductivité électrique est représentative du signal chimique engendré par la dégradation du massif. L'acquisition en continu de ce paramètre est pertinente pour le site de Séchilienne et peut se substituer au suivi chimique à partir du moment où le lien est établi entre conductivité-éléments chimiques-origine des éléments chimiques. L'avantage de l'acquisition de cette donnée est triple, ce qui peut en faire un outil pour la gestion du risque: mesures en temps réel, avec un pas de temps très fin et mise en œuvre peu coûteuse (**05, CN12, CN13**).

Définition des protocoles pour les sites d'observatoire de l'OMIV

En raison de l'hétérogénéité des milieux étudiés (matériaux remaniés et en mouvement, comportement rhéologique complexe, matériaux à faible perméabilité de pores, etc) et de difficultés métrologiques et expérimentales associées, il est difficile de mettre en place le même type de suivi hydrochimique sur tous les sites.

Le Tableau 4 synthétise l'ensemble des paramètres hydrogéochimiques suivis sur les sites du SNO-OMIV

Tableau 4 : Analyses hydrochimiques réalisées sur les différents sites du SNO-OMIV

	Glissements visqueux		Versants rocheux	
	Super-Sauze	Avignonet	La Clapière	Séchilienne
Nombre de campagnes d'échantillonnage par an	4	1	3	3
Type de prélèvement	Piézomètres (prélèvements manuels + collecteur automatique sur courtes périodes)	Sources + piézomètres (prélèvements manuels)	Source (1 collecteur automatique + prélèvements manuels)	Sources (2 collecteurs automatiques +prélèvements manuels)
Nombre d'échantillons par an	20	7-8	50	91
Type d'analyses chimiques par échantillon	Majeurs (anions et cations), silice totale	Majeurs, Traces	Majeurs (anions et cations), Silice totale	Majeurs (anions et cations), silice totale
Mesures physique en continu	Cond électrique, Temp		Cond électrique, temp.	Cond électrique, Temp
Mesures physiques ponctuelles	Cond électrique, temp, pH	Cond électrique, Temp, pH	Cond électrique, temp, pH	Cond électrique, temp, pH

Il en ressort des modes d'instrumentations différents selon les sites qui sont décrits dans le paragraphe suivant.

Instrumentation sur instabilités visqueuses

Super-Sauze

Aucune source n'étant visible sur le glissement-coulée de Super-Sauze, l'étude hydrochimique s'appuie sur l'analyse de l'eau d'une batterie de piézomètres répartis sur l'ensemble du glissement. Le réseau de surveillance piézométrique installé en juin 1996 comportait au départ 30 piézomètres; certains sont encore en place mais un grand nombre d'entre eux a été cisailé lors des déplacements du glissement ce qui rend difficile un suivi régulier et dans des conditions analogues d'une campagne sur l'autre. Les prélèvements se font par des campagnes d'échantillonnage 4 fois par an par prélèvement d'eau dans les piézomètres à l'aide d'une pompe immergée 12 V. Compte tenu des très faibles flux d'eau, les piézomètres sont préalablement vidés puis l'échantillonnage a lieu le lendemain après un nouveau remplissage des tubes

Les conditions climatiques rendant impossible les études de terrain pendant l'hiver (couverture neigeuse importante), les campagnes de prélèvement s'échelonnent du printemps à l'automne.

Avignonet

Les prélèvements se font sur des sources, 1 fois par an au moment de la fonte des neiges (mars/avril, seule période de l'année où des sources existent sur le site). Les mesures de conductivité/température/pH sont effectuées en même temps (sonde WTW). 1 piézomètre est échantillonné pour comparaison. Au vu des très faibles flux, l'eau arrivant dans le piézomètre s'équilibre très rapidement avec l'atmosphère et ne peut pas être considérée comme représentative des conditions du sous-sol.

Instrumentation sur instabilités rocheuses

Contrairement au cas précédent, les exutoires de ou des nappes sont visibles ce qui rend possible un suivi en continu des paramètres physiques (température et conductivité électrique). Il est également possible de suivre la chimie de l'eau à un pas de temps très serré (par exemple prélèvement tous les 4 jours à Séchilienne). Ce suivi nous permet de comprendre mieux les écoulements dans un massif métamorphique à double-perméabilité (transit rapide dans les failles vs. transit lent dans la roche fissurée).

La Clapière

Le suivi des paramètres physiques (température, hauteur d'eau et conductivité électrique) est réalisé sur deux sources (en pied et en marge) du glissement. Associé à ce suivi, des prélèvements d'eau sont réalisés sur la source de pied de glissement. Depuis juin 2012, il existe donc des données synchrones des paramètres physico-chimiques.

Séchilienne

Un suivi de 4 sources (de septembre 2010 à septembre 2012, un prélèvement tous les 4 jours) a été réalisé dans le cadre d'un projet ANR (SLAMS). Depuis septembre 2012 le suivi de deux de ces sources a été pérennisé dans le cadre du réseau OMIV par le laboratoire Chrono-Environnement de l'Université de Franche-Comté. Le nombre de campagnes d'échantillonnage pour ces deux sites est de l'ordre de trois réparties sur l'année hydrologique dont une campagne lors de la fonte des neiges.

Pour le moment nous travaillons avec Vincent Marc, de l'Université d'Avignon, à mettre en place un protocole de surveillance des paramètres physico-chimiques qui soit applicables à tous les sites. Nos efforts portent sur le protocole de prélèvement par collecteur automatisé, à mettre en place une démarche qualité visant à comparer la précision et la justesse des mesures élémentaires ou isotopiques, d'homogénéiser les protocoles de prélèvement/conservation/transport/mesure ne sont pas homogénéisés et enfin de réfléchir avec Thomas Lebourg de l'OCA Nice à la mise en place d'une données à mettre en ligne sur le site de l'OMIV.

En conclusion, Tous ces éléments montrent que la chimie de l'eau est un paramètre pertinent pour l'étude des interactions entre l'eau et la matrice de sol dans les versants instables (processus d'écoulement et altérations). A l'image des variables plus classiquement étudiées dans ces milieux (hydrologie, déplacement, sismicité), elle a vocation à intégrer les réseaux de suivi à long terme mis en place dans le cadre des observatoires.

Au-delà du rôle de traceur des sources d'eau, les caractéristiques hydrogéochimiques au sein d'un versant instable sont susceptibles de jouer un rôle sur l'altérabilité des matériaux et donc sur leur fragilisation mécanique. En effet, l'érosion chimique engendrée par les interactions eau-roche implique une perte de substance qui peut modifier les caractéristiques hydrodynamiques et rhéologiques des roches. Un autre exemple est la relation observée par certains auteurs entre la chimie de l'eau interstitielle et la stabilité physicochimique des minéraux argileux (par exemple, le rôle dispersif du sodium qui mène à une dégradation de la structure des sols argileux). L'hydrogéochimie, utilisée avec succès aussi bien dans les massifs rocheux que peu consolidés, permet de définir des familles d'eaux et d'identifier la participation des différents réservoirs à l'écoulement dans les versants en mouvement. Enfin, le suivi de traceurs naturels, couplé à des suivis synchrones de la pluviométrie et des vitesses de déplacement, apporte une meilleure compréhension du comportement hydromécanique et potentiellement une identification de précurseurs de la rupture ou d'accélération importante du massif. Dans ce contexte mon objectif est de mieux comprendre le rôle de l'altération chimique de la roche et de ses effets, et d'utiliser cette altération comme marqueur de la déstabilisation des versants instables

10 PERSPECTIVES

10.1 Hydrochimie et couplage avec un modèle de transport réactif

Les lois qui régissent les écoulements sont bien connues et demandent dans leurs applications de déterminer des paramètres physiques, hydrodynamiques et hydrodispersifs du milieu considéré. Ces paramètres sont le plus souvent déterminés en laboratoire à partir des matériaux homogènes, isotropes. Ces données servent à caler des modèles numériques simples qui tiennent compte de ces lois, mais ne tiennent pas compte de la complexité du milieu naturel.

La nouvelle génération de modèles numériques incorpore peu à peu la complexité du milieu naturel en tenant compte, entre autres de l'hétérogénéité des aquifères.

Une des applications directe de ces modèles est de pouvoir prévoir le transport de masse et la dispersion d'éléments chimiques polluants ou non, dans le réservoir. Par contre, ces modèles très complexes ne tiennent pas compte des interactions eau-roche qui ont lieu au sein du réservoir et qui vont modifier la qualité des eaux. Les modèles géochimiques actuels pour les plus sophistiqués sont capables de simuler les réactions chimiques qui se produisent au cours des interactions en fonction du temps. On peut

prévoir les modifications chimiques de l'eau et les modifications minéralogiques de la roche, mais évidemment pas leur localisation spatiale. Les changements chimiques de l'eau interviennent sur sa qualité et sur le contrôle de la dissolution ou la précipitation des phases minérales de la roche, avec comme conséquence le changement de propriétés physiques de celle-ci (modification de la porosité et perméabilité). Les écoulements peuvent être modifiés, quasiment stoppés dans certains cas, ou à l'inverse augmentés.

Les modèles qui couplent le transport et le transfert de masse sont en plein développement. Néanmoins, ces codes numériques sont plus ou moins sophistiqués selon la précision à laquelle les différents phénomènes physiques et chimiques peuvent être quantifiés. Par ailleurs, ces codes demandent à être validés par des données expérimentales.

Nous possédons de longues chroniques de données chimiques des eaux. Ces sites sont plus ou moins complexes selon la nature minéralogique de la roche encaissante, la fissuration ou la porosité de celle-ci (réservoirs fissurés calcaire ou métamorphiques). L'objectif est de reconstituer les évolutions chimiques des eaux et des minéraux qui interagissent lors du transit de l'eau dans les massifs. Pour cela, il serait intéressant de modéliser ces évolutions des eaux au cours du transport. Les résultats de ces simulations seront confrontés avec des analyses chimiques des eaux et avec les analyses minéralogiques fines des minéraux de l'encaissant et des éventuelles authigénèses.

10.2 Hydrochimie et couplage hydromécanique

Les modèles simples produits jusqu'à présent ne permettent pas de répondre clairement à des questions importantes comme quel rôle les fluides ont-ils sur le développement de l'endommagement et l'évolution des glissements de terrain?

Compte tenu de la complexité de ces milieux, l'étude des processus de minéralisation fondée sur des modèles géochimiques apparaît comme un complément indispensable à l'interprétation des informations hydrogéochimiques. Il s'agit en effet de comprendre comment s'organise la relation complexe entre altération chimique, modifications hydromécaniques et fragilisation/mouvements du matériau. Des modèles géochimiques à bases thermodynamiques et cinétiques ont été établis sur 3 des quatre sites étudiés. Sur le site de Séchilienne, les derniers travaux menés dans le cadre de l'ANR SLAMS se sont particulièrement intéressés à la question du rôle des fluides sur l'instabilité mécanique des versants par une approche observationnelle et numérique. L'objectif est de progresser dans la compréhension des liens mécaniques entre processus hydrauliques, sismiques et asismiques dans les glissements de terrain, qui sont apparus ces dernières années avec le déploiement des réseaux sismologiques et géodésiques permanents, et le suivi des fluides sur le site de Séchilienne. Ces nouvelles observations remettent en question les modèles hydromécaniques classiques des instabilités gravitaires dans lesquels les relations entre écoulements de fluides et rupture ne sont pas intimement couplées.

Pour aborder ces questions et faire des progrès importants dans la compréhension du mouvement de Séchilienne, il faut combiner le suivi hydrogéologique et hydrogéochimique des eaux souterraines et le développement de modèles hydromécaniques reproduisant les observations *in situ* mesurées sur le site de Séchilienne. Il faut notamment faire le lien entre les variations de la chimie des eaux due à l'altération de la roche et la dégradation du massif.

10.3 Hydrochimie et transfert de matière

L'altération géochimique représente une part non négligeable par rapport à l'altération mécanique dans l'évolution de la rupture des versants rocheux à long terme (évolution pluriannuelle par endommagement mécanique et géochimique des fractures et de la matrice rocheuse), moyen terme et court terme (effet saisonnier et instantané des fluctuations hydromécaniques essentiellement localisé dans les fractures du versant).

Il s'agit d'étudier la variabilité de la composition de la minéralisation pour comprendre les échanges et transferts au sein des hydrosystèmes en intégrant les différents compartiments depuis la zone d'infiltration jusqu'à la source. La reconstitution des évolutions chimiques des eaux et des minéraux qui interagissent lors du transit de l'eau dans les massifs doit permettre d'une part d'établir des bilans d'érosion et de dénudation chimique à une échelle locale et leur contribution aux cycles biogéochimiques globaux et d'autre part, de localiser et de quantifier au sein d'un versant montagneux l'érosion chimique et de faire la part entre les zones de transport réactif et les zones où le transport est prépondérant. Une des applications majeures de ces axes de recherche et de faire le lien entre érosion chimique, l'aléa gravitaire et les changements climatiques. L'érosion chimique est-elle capable d'entraîner une « fatigue chimique » des géomatériaux ? Ce type d'érosion est-il continu dans le temps et l'espace ou discontinu par crises ? En quoi l'altération poussée des massifs de socle peut-elle contribuer au cycle du carbone ?

BIBLIOGRAPHIE

- Aagaard P. . and Helgeson H.C. (1977 : Thermodynamic and kinetic constraints on the dissolution of feldspars. Geol. Soc. Amer., Abstr. Prog, 9, p. 873
- Aagaard P. and Helgeson H.C. 1982: Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions I : Theoretical considerations. Amer. J. of Sci., 283 pp. 237-285.
- Alfonsi, P. 1997. Relation entre les paramètres hydrologiques et la vitesse dans les glissements de terrains. Exemples de La Clapière et de Séchilienne, Rev. Fr. Géotechnique, (79), 3–12,
- Andreo, B., Carrasco, F., Bakalowicz, M., Mudry, J., Vadillo, I., 2002. Use of hydrodynamic and hydrochemistry to characterise carbonate aquifers. Case study of the Blanca–Mijas unit (Málaga, southern Spain). Env Geol 43, 108–119. doi:10.1007/s00254-002-0614-z
- Aquilina, L., Ladouche, B., Dörfliger, N., 2005. Recharge processes in karstic systems investigated through the correlation of chemical and isotopic composition of rain and spring-waters. Applied Geochemistry 20, 2189–2206. doi:10.1016/j.apgeochem.2005.07.011
- Atteia, O., 1994. Major and trace elements in precipitation on Western Switzerland. Atmospheric Environment 28, 3617–3624. doi:10.1016/1352-2310(94)00193-O
- Auqué, L.F., Acero, P., Gimeno, M.J., Gómez, J.B., Asta, M.P., 2009. Hydrogeochemical modeling of a thermal system and lessons learned for CO₂ geologic storage. Chemical Geology 268, 324–336. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.09.011
- Bakalowicz M. 1979 – Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l’aquifère karstique et de la karstification. Thèse, Université de Paris VI, Paris, France, 269 p.
- Bakalowicz M. 2005 – Karst groundwater: A challenge for new resources. Hydrogeology Journal, 13, 1, p. 148-160.
- Bakalowicz M. 2006– Aquifères karstiques. In *Aquifères & Eaux Souterraines en France. Tome 1*, (ed. Roux J.C.), BRGM Edition, Orléans, p. 59-73.
- Baker, A., Lamont-Black, J., 2001. Fluorescence of Dissolved Organic Matter as a Natural Tracer of Ground Water. Ground Water 39, 745–750. doi:10.1111/j.1745-6584.2001.tb02365.x
- Banks, D., Reimann, C., Skarphagen, H., 1998. The comparative hydrochemistry of two granitic island aquifers: the Isles of Scilly, UK and the Hvaler Islands, Norway. Science of The Total Environment 209, 169–183. doi:10.1016/S0048-9697(98)80108-3
- Banton, O. et L. Bangoy. 1997. Hydrogéologie, multiscience environnementale des

- Barbecot, F., Marlin, C., Gibert, E., Dever, L., 2000. Hydrochemical and isotopic characterisation of the Bathonian and Bajocian coastal aquifer of the Caen area (northern France). *Applied Geochemistry* 15, 791–805. doi:10.1016/S0883-2927(99)00088-8
- Barbieri, M., Boschetti, T., Petitta, M., Tallini, M., 2005. Stable isotope (2H , 18O and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy). *Applied Geochemistry* 20, 2063–2081. doi:10.1016/j.apgeochem.2005.07.008
- Barton, C A; Zoback, M D 1992, Self-similar distribution and properties of macroscopic fractures at depth in crystalline rocks in the Cajon Pass scientific drill hole : *J Geophys Res* V97, NB4, P5181–5200
- Basabe, P.P. 1993. Typologie des eaux souterraines du flysch de la nappe tectonique du Niessen (Préalpes suisses). Génie civile. Lausanne. Ecole polytechnique fédérale : 200
- Batiot, C., Emblanch, C., Blavoux, B., 2003. Carbone organique total (COT) et magnésium (Mg^{2+}) : deux traceurs complémentaires du temps de séjour dans l'aquifère karstique. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 205–214. doi:10.1016/S1631-0713(03)00027-0
- Beaulieu, E., Goddérès, Y., Labat, D., Roelandt, C., Calmels, D., Gaillardet, J., 2011. Modeling of water-rock interaction in the Mackenzie basin: Competition between sulfuric and carbonic acids. *Chemical Geology* 289, 114–123. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.07.020
- Beniston, M., Douglas, G.F., 1996. Impacts of climate change on mountain regions. In: Watson, R.T., Zinyowera, M.C., Moss, R.H., Dokken, D.J. Eds., *Climate Change 1995. Impacts, Adaptations and Mitigation of Climate Change: Scientific–Technical Analysis*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, pp.191–213
- Berkowitz, B., 2002. Characterizing flow and transport in fractured geological media: A review. *Advances in Water Resources* 25, 861–884. doi:10.1016/S0309-1708(02)00042-8
- Binet, S., 2006. L'hydrochimie, marqueur de l'évolution à long terme des versants montagneux fracturés vers de grands mouvements de terrain Application à plusieurs échelles sur la haute vallée de la Tinée (Mercantour, France) et sur le versant de Rosone (Gran Paradiso, Italie) (Ph.D. thesis). Université de Franche-Comté, Besançon.
- Blanc P. 1986 Structure et hydrodynamique des milieux fissurés. Synthèse bibliographique. Rapport BRGM, 86 SGN 102 EAU
- Blavoux B, Mudry J. 1983 Séparation des composantes de l'écoulement d'un exutoire karstique à l'aide des méthodes physico-chimiques. *Hydrogéologie-Géologie de l'Ingénieur*; 4 : 269-78.
- Blondel, T., Emblanch, C., Batiot-Guilhe, C., Dudal, Y., Boyer, D., 2012. Punctual and continuous estimation of transit time from dissolved organic matter fluorescence properties in karst aquifers, application to groundwaters of “Fontaine de Vaucluse” experimental basin (SE France). *Environ Earth Sci* 65, 2299–2309. doi:10.1007/s12665-012-1562-x
- Blum A.E. and Stillings L.L. 1995 – Feldspar dissolution kinetics. In *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, vol. 31 (eds. A.F. White and S.L. Brantley), Mineralogical Society of America, p 291-351.
- Bogaard, T., Guglielmi, Y., Marc, V., Emblanch, C., Bertrand, C., Mudry, J., 2007. Hydrogeochemistry in landslide research: a review. *Bulletin de la Société Géologique de France* 178, 113–126. doi:10.2113/gssgfbull.178.2.113

- Bonacci O. 2001 – Monthly and annual effective information coefficients in Dinaric karst: Example of the Gradole karst spring catchment. *Hydrological Sciences Journal*, 46, 2, p. 287-299.
- Bonzanigo, L., Eberhardt, E. and Loew, S. 2001. Hydromechanical factors controlling the creeping Campo Vallemaggia landslide, in *Symposium of landslides, Causes, Impacts and Countermeasures*, pp. 13–22, UEF, Davos, Switzerland.,
- Bourlier, P.-Y., Lachassagne, P., Desprats, J.-F., Gille, E., 2005. Nouveaux éléments sur la structure et le fonctionnement hydrogéologique du plateau basaltique de l'Aubrac (Massif central, France). Première évaluation des potentialités en eau souterraine. *Comptes Rendus Geoscience* 337, 663–673.
- Brantley, S.L., Bandstra, J., Moore, J., White, A.F., 2008. Modelling chemical depletion profiles in regolith. *Geoderma, Modelling Pedogenesis* 145, 494–504. doi:10.1016/j.geoderma.2008.02.010
- Brantley, S.L., Mellott, N.P., 2000. Surface area and porosity of primary silicate minerals. *American Mineralogist* 85, 1767–1783.
- Brouste, L., Marlin, C., Dever, L., 1997. Geochemistry and residence time estimation of groundwater from the upper aquifer of the Chihuahua desert (Comarca Lagunera, Northern Mexico). *Applied Geochemistry* 12, 775–786. doi:10.1016/S0883-2927(97)00034-6
- Brown, J.G., Glynn, P.D., 2003. Kinetic dissolution of carbonates and Mn oxides in acidic water: measurement of in situ field rates and reactive transport modeling. *Applied Geochemistry* 18, 1225–1239. doi:10.1016/S0883-2927(03)00010-6
- Cacas, M.C., Ledoux, E., de Marsily, G., Tillie, B., Barbreau, A., Durand, E., Feuga, B., Peaudecerf, P., 1990. Modeling fracture flow with a stochastic discrete fracture network: calibration and validation: 1. The flow model. *Water Resources Research* 26, 479–489. doi:10.1029/WR026i003p00479
- Caetano Bicalho, C., Batiot-Guilhe, C., Seidel, J.L., Van Exter, S., Jourde, H., 2012. Geochemical evidence of water source characterization and hydrodynamic responses in a karst aquifer. *Journal of Hydrology* 450–451, 206–218. doi:10.1016/j.jhydrol.2012.04.059
- Calmels, D., Gaillardet, J., Brenot, A., France-Lanord, C., 2007. Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology* 35, 1003–1006. doi:10.1130/G24132A.1
- Cappa, F., Guglielmi, Y., Fénart, P., Merrien-Soukatchoff, V., Thoraval, A., 2005. Hydromechanical interactions in a fractured carbonate reservoir inferred from hydraulic and mechanical measurements. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 42, 287–306. doi:10.1016/j.ijrmms.2004.11.006
- Cappa, F., Guglielmi, Y., Viseur, S., Garambois, S., 2014. Deep fluids can facilitate rupture of slow-moving giant landslides as a result of stress transfer and frictional weakening. *Geophys. Res. Lett.* 41, 2013GL058566. doi:10.1002/2013GL058566
- Celle-Jeanton, H., Emblanch E., Mudry J. and Charmoille A. 2003. Contribution of time tracers (Mg 2+ , TOC, $\delta^{13}\text{C}$ TDIC , NO 3 -) to understand the role of the unsaturated zone: A case study—Karst aquifers in the Doubs valley, eastern France. *Geophysical Research Letters* 30. doi:10.1029/2002GL016781
- Cervi, F., Ronchetti, F., Martinelli, G., Bogaard, T.A., Corsini, A., 2012. Origin and assessment of deep groundwater inflow in the Ca' Lita landslide using hydrochemistry and in situ monitoring. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 16, 4205–4221. doi:10.5194/hess-16-4205-2012

- Charideh, A., Rahman, A., 2007. Environmental isotopic and hydrochemical study of water in the karst aquifer and submarine springs of the Syrian coast. *Hydrogeol J* 15, 351–364. doi:10.1007/s10040-006-0072-x
- Charlier, J.-B., Cattan, P., Moussa, R., Voltz, M., 2008. Hydrological behaviour and modelling of a volcanic tropical cultivated catchment. *Hydrol. Process.* 22, 4355–4370. doi:10.1002/hyp.7040
- Charlier, J.-B., Lachassagne, P., Ladouche, B., Cattan, P., Moussa, R., Voltz, M., 2011. Structure and hydrogeological functioning of an insular tropical humid andesitic volcanic watershed: A multi-disciplinary experimental approach. *Journal of Hydrology* 398, 155–170.
- Cho, M., Choi, Y., Ha, K., Kee, W., Lachassagne, P., Wyns, R., 2003. Relationship between the permeability of hard rock aquifers and their weathering, from geological and hydrogeological observations in South Korea. *Groundwater in fractured rocks. International Association of Hydrogeologists Selected Papers, Prague* 15–19.
- Clow, D.W., Sueker, J.K., 2000. Relations between basin characteristics and stream water chemistry in alpine/subalpine basins in Rocky Mountain National Park, Colorado. *Water Resour. Res.* 36, 49–61. doi:10.1029/1999WR900294
- Compaore, G. (1997) Evaluation de la fonction capacitive des altérites sur un socle granitique. Site expérimental de Saon (BurkinaFaso). Thèse Doctorat Université Avignon.
- Contreras I.A. and Hernández S.H. 2010. Techniques for prevention and detection of leakage in dams and reservoirs. <http://ussdams.com/proceedings/2010Proc/785-814.pdf>
- Cornaton, F., Perrochet, P., 2002. Analytical 1D dual-porosity equivalent solutions to 3D discrete single-continuum models. Application to karstic spring hydrograph modelling. *Journal of Hydrology* 262, 165–176. doi:10.1016/S0022-1694(02)00033-1
- COSTAction 620 2006 – Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers, (Ed. Zwahlen F.), European Commission, Science Research and Development.
- Dai, Z., Samper, J., 2006. Inverse modeling of water flow and multicomponent reactive transport in coastal aquifer systems. *Journal of Hydrology* 327, 447–461. doi:10.1016/j.jhydrol.2005.11.052
- De Waele, J., 2008. Interaction between a dam site and karst springs: The case of Supramonte (Central-East Sardinia, Italy). *Engineering Geology, Engineering and environmental problems in karst Natural and Anthropogenic Hazards in Karst Areas* 99, 128–137. doi:10.1016/j.enggeo.2007.11.010
- Debieche, T. -H, Bogaard, T.A., Marc, V., Emblanch, C., Krzeminska, D.M., Malet, J. -P, 2011. Hydrological and hydrochemical processes observed during a large-scale infiltration experiment at the Super-Sauze mudslide (France). *Hydrological Processes*
- Dematteis A. 1995 – Typologie géochimique des eaux des aquifères carbonatés des chaînes alpines d'Europe central et méridionale. (Geochemical typology of groundwaters derived from Alpine carbonate-rock aquifers of central and southern Europe). PhD thesis, Federal Institute of Technology Lausanne, Lausanne, Switzerland.
- Derron M.H. 1999. Interaction eau-roche de basse température : géochimie des métaux dans l'altération météorique des roches mafiques alpines. *Sciences de la Terre. Lausanne. Université de Lausanne* : 209
- Derron M.H. 2004. Géochimie des eaux de sources et interaction eau-roche dans les Alpes. *Quanterra Short Course 08F* ; 18p.

Dewandel, B., Lachassagne, P., Wyns, R., Maréchal, J.C., Krishnamurthy, N.S., 2006. A generalized 3-D geological and hydrogeological conceptual model of granite aquifers controlled by single or multiphase weathering. *Journal of Hydrology* 330, 260–284.

Dewandel, B., Lachassagne, P., Zaidi, F.K., Chandra, S., 2011. A conceptual hydrodynamic model of a geological discontinuity in hard rock aquifers: Example of a quartz reef in granitic terrain in South India. *Journal of Hydrology* 405, 474–487.

Dongarrà, G., Manno, E., Sabatino, G., Varrica, D., 2009. Geochemical characteristics of waters in mineralised area of Peloritani Mountains Sicily, Italy). *Applied Geochemistry* 24, 900–914. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.02.002

Dörfliger N. & Plagnes V. 2009. Cartographie de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères karstiques. Guide méthodologique de la méthode PaPRIKa. Avec la collaboration de K. Kavouri et J. Gouin ; BRGM RP-57527-FR, 105pp., 55 ill., 4 ann.

Dubois J.-D. 1993 Typologie des aquifères du cristallin. Exemple des massifs des Aiguilles Rouges et du mont-Blanc (France, Italie, Suisse). [Typology of crystalline-rock aquifers : Example of the Aiguilles Rouges and mont-Blanc massifs (France, Italy, Switzerland)]. PhD, Federal Institute of Technology Lausanne, Lausanne, Switzerland.

eaux souterraines. Presses de l'Université du Québec/AUPELF, 460 pages

Edmunds, W.M., Smedley, P.L., 2000. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. *Applied Geochemistry* 15, 737–752. doi:10.1016/S0883-2927(99)00079-7

Emblanch C., Charmoille A., Jimenez P., Andreo B., Mudry J., Bertrand C., Batiot C. and Lastennet R. 2006 – Variabilité du type et de la qualité de l'information issue du traçage naturel en fonction des caractéristiques des systèmes étudiés. Quelques exemples français et espagnols. In *Proceedings of the 8th Conference on Limestone Hydrogeology*, Neuchâtel, Suisse, 21-23 september 2006, p. 101-104.

Emblanch, C., Blavoux, B., Puig, J.-M., Mudry, J., 1998. Dissolved organic carbon of infiltration within the autogenic Karst Hydrosystem. *Geophysical Research Letters* 25, 1459–1462. doi:10.1029/98GL01056

Federico, C., Aiuppa, A., Favara, R., Gurrieri, S., Valenza, M., 2004. Geochemical monitoring of groundwaters (1998–2001) at Vesuvius volcano (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research, The Neapolitan Volcanoes: Vesuvius, Campi Flegrei and Ischia* 133, 81–104. doi:10.1016/S0377-0273(03)00392-5

Fénart P. 2002 – Caractérisation du comportement hydromécanique des massifs rocheux fissurés. Thèse, Université de Montpellier 2, Montpellier, France, 308 p.

Feuga B. and Vaubourg P. 1980 – Principales méthodes de reconnaissance des milieux fissurés : Etat des connaissances. BRGM Edition, Orléans, 192 p.

Fleury, P., Plagnes, V., Bakalowicz, M., 2007. Modelling of the functioning of karst aquifers with a reservoir model: Application to Fontaine de Vaucluse (South of France). *Journal of Hydrology* 345, 38–49. doi:10.1016/j.jhydrol.2007.07.014

Ford D. and Williams P. 2007 – Karst hydrogeology and geomorphology. John Wiley & Sons Ed., New York, 7th edition, 576 p.

- Frengstad, B., Banks, D., Siewers, U., 2001. The chemistry of Norwegian groundwaters: IV. The pH-dependence of element concentrations in crystalline bedrock groundwaters. *Science of The Total Environment* 277, 101–117. doi:10.1016/S0048-9697(00)00867-6
- Gabrovsek, F., Romanov, D., Dreybrodt, W., 2004. Early karstification in a dual-fracture aquifer: the role of exchange flow between prominent fractures and a dense net of fissures. *Journal of Hydrology* 299, 45–66. doi:10.1016/j.jhydrol.2004.02.005
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* 159, 3–30. doi:10.1016/S0009-2541(99)00031-5
- Garry B. 2007 – Etude des processus d'écoulements de la zone non-saturée pour la modélisation des aquifères karstiques. Thèse, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, Avignon, France, 234 p.
- Garry B., Blondel T., Emblanch C., Sudre C., Bilgot C., Cavaillou S., Boyer D. and Auguste M. 2008) – Contribution of artificial galleries to knowledge of karstic system behavior in addition to natural cavern data. *International Journal of Speleology*, 37(1), p. 75-82.
- Gaus, I., Azaroual, M., Czernichowski-Lauriol, I., 2005. Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chemical Geology, Geochemical Aspects of CO₂ sequestering* 217, 319–337. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.12.016
- Gdalia L. 1980. Application d'un modèle conceptuel à plusieurs aquifères karstiques de la bordure méditerranéenne française, correspondance entre les paramètres du modèle et les caractères physiques des bassins versants. Thèse, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier France, 163p
- Glade, T., 1998. Establishing the frequency and magnitude of landslide-triggering rainstorm events in New Zealand. *Environmental Geology* 35, 160–174. doi:10.1007/s002540050302
- Godt, J.W., Baum, R.L., Chleborad, A.F., 2006. Rainfall characteristics for shallow landsliding in Seattle, Washington, USA. *Earth Surf. Process. Landforms* 31, 97–110. doi:10.1002/esp.1237
- Guglielmi Y. 1999 – Apport de la mesure des couplages hydromécaniques à la connaissance hydrogéologique des réservoirs fissurés : Approche sur site expérimental. Mémoire HDR, Université de Franche-Comté, Besançon.
- Guglielmi, Y., Cappa, F., Binet, S., 2005. Coupling between hydrogeology and deformation of mountainous rock slopes: Insights from La Clapière area (southern Alps, France). *Comptes Rendus Geoscience* 337, 1154–1163. doi:10.1016/j.crte.2005.04.016
- Guglielmi, Y., Mudry, J., 2001. Quantitative Measurement of Channel-Block Hydraulic Interactions by Experimental Saturation of a Large, Natural, Fissured Rock Mass. *Ground Water* 39, 696–701. doi:10.1111/j.1745-6584.2001.tb02359.x
- Guihéneuf, N., Boisson, A., Bour, O., Dewandel, B., Perrin, J., Dausse, A., Viossanges, M., Chandra, S., Ahmed, S., Maréchal, J.C., 2014. Groundwater flows in weathered crystalline rocks: Impact of piezometric variations and depth-dependent fracture connectivity. *Journal of Hydrology* 511, 320–334. doi:10.1016/j.jhydrol.2014.01.061
- Guimerà J., Duro L., Jordana S. and Bruno J. 1999 – Effects of ice melting and redox front migration in fractured rocks of low permeability. *Svensk Kärnbränslehantering AB, report n° TR-99-19.*

- Güler, C., Thyne, G.D., 2004. Hydrologic and geologic factors controlling surface and groundwater chemistry in Indian Wells-Owens Valley area, southeastern California, USA. *Journal of Hydrology* 285, 177–198. doi:10.1016/j.jhydrol.2003.08.019
- Gunn J. and Lowe D.J. 2000 – Speleogenesis of tectonically active carbonate islands. In *Speleogenesis: Evolution of Karst Aquifers*, (eds. Klimchouk A.V., Ford D.C., Palmer A.N. and Dreybrodt W.), National Speleology Society of America, Huntsville, Alabama, p. 238-243.
- Hageman, P.L., 2007. U.S. Geological Survey field leach test for assessing water reactivity and leaching potential of mine wastes, soils, and other geologic and environmental materials: (No. book 5, chap. D3), U.S. Geological Survey Techniques and Methods.
- Hahn, J., Lee, Y., Kim, N., Hahn, C., Lee, S., 1997. The groundwater resources and sustainable yield of Cheju volcanic island, Korea. *Environmental Geology* 33, 43–53. doi:10.1007/s002540050223
- Herrera, C., Custodio, E., 2008. Conceptual hydrogeological model of volcanic Easter Island (Chile) after chemical and isotopic surveys. *Hydrogeol J* 16, 1329–1348. doi:10.1007/s10040-008-0316-z
- Hesske S. 1995. Typologie des eaux souterraines de la Molasse entre Chambéry et Linz (France, Suisse, Allemagne, Autriche. GEOLEP-GC Lausanne, Ecole Polytechnique Fédérale
- Hiller, T., Kaufmann, G., Romanov, D., 2011. Karstification beneath dam-sites: From conceptual models to realistic scenarios. *Journal of Hydrology* 398, 202–211. doi:10.1016/j.jhydrol.2010.12.014
- Hilley, G.E., Chamberlain, C.P., Moon, S., Porder, S., Willett, S.D., 2010. Competition between erosion and reaction kinetics in controlling silicate-weathering rates. *Earth and Planetary Science Letters* 293, 191–199. doi:10.1016/j.epsl.2010.01.008
- Hodson, M.E., 2006. Does reactive surface area depend on grain size? Results from pH 3, 25 °C far-from-equilibrium flow-through dissolution experiments on anorthite and biotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1655–1667. doi:10.1016/j.gca.2006.01.001
- Iverson, R. M 2000 Landslide triggering by rain infiltration, *Water Resour. Res.*, 36(7), 1897–1910, doi:10.1029/2000WR900090,
- Jeannin P.Y. 1996 – Structure et comportement hydraulique des aquifères karstiques. Thèse, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, Suisse, 247 p.
- Jeannin P.Y. and Grasso A.D. 1995 – recharge respective des volumes de roche peu perméable et des conduits karstiques, rôle de l'épikarst. *Bulletin d'Hydrogéologie*, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, Suisse, p. 95-111.
- Jourde, H., Bidaux, P., Pistre, S., 1998. Modélisation des écoulements en réseaux de fractures orthogonales; influence de la localisation du puits de pompage sur les rabattements. *Bulletin de la Société Géologique de France* 169, 635–644.
- Juif L. 1991 – Hydrologie de la haute montagne. Approche du fonctionnement hydrodynamique des aquifères de Vanoise. Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon, France, 257 p.
- Katz, B.G., Chelette, A.R., Pratt, T.R., 2004. Use of chemical and isotopic tracers to assess nitrate contamination and ground-water age, Woodville Karst Plain, USA. *Journal of Hydrology* 289, 36–61. doi:10.1016/j.jhydrol.2003.11.001

- Kilchmann, S., Waber, H.N., Parriaux, A., Bensimon, M., 2004. Natural tracers in recent groundwaters from different Alpine aquifers. *Hydrogeology Journal* 12, 643–661. doi:10.1007/s10040-004-0366-9
- Kiraly L. 1969 – Statistical analysis of fractures. Orientation density. *Geologische Rundschau*, 59, p. 125-151.
- Kiraly L. 1975 – Rapport sur l'état actuel des connaissances dans le domaine des caractères physiques des roches karstiques. In *Hydrogeology of Karstic Terrains*, vol. 3, International Union Geological Sciences, p. 53-67.
- Kiraly L. 1985) – FEM-301. A three-dimensional model for groundwater flow simulation. NAGRA technical report, 96 p.
- Klimchouk A. 2004. Towards defining, delimiting and classifying epikarst: Its origin, processes and variants of geomorphic evolution Re-published (modified) from: Jones, W.K., Culver, D.C. and Herman, J. (Eds.). 2004. Epikarst. Proc. of the symposium held October 1 through 4, 2003 Shepherdstown, West Virginia, USA. Karst Water Institute special publication 9, 23-35
- Krauskopf K.B. and Bird D.K. 1995) – Introduction to geochemistry. 3rd edition. McGraw-Hill edition, New York, 647 p.
- Krzeminska, D.M., Bogaard, T.A., Van Asch, T.W.J., Van Beek, L.P.H., 2012. A conceptual model of the hydrological influence of fissures on landslide activity. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 16, 1561–1576.
- Kühnel, R.A., 1996. Pétrologie des latérites et des sols tropicaux: by Y. Tardy. Masson, Paris, 1993. 459 pp. ISBN 2-225-84176-4. *Applied Clay Science* 10, 412–413. doi:10.1016/0169-1317(96)90004-6
- Kurtulus, B., Razack, M., 2007. Evaluation of the ability of an artificial neural network model to simulate the input-output responses of a large karstic aquifer: the La Rochefoucauld aquifer (Charente, France). *Hydrogeol J* 15, 241–254. doi:10.1007/s10040-006-0077-5
- Labat, D., Ababou, R., Mangin, A., 2000. Rainfall–runoff relations for karstic springs. Part I: convolution and spectral analyses. *Journal of Hydrology* 238, 123–148. doi:10.1016/S0022-1694(00)00321-8
- Lachassagne P. and Wyns R. 2006 – Aquifères de socle. In *Aquifères & Eaux Souterraines en France. Tome 1*, (ed. Roux J.C.), BRGM Edition, Orléans, p. 43-51.
- Lachassagne, P., Wyns, R., Dewandel, B., 2011. The fracture permeability of hard rock aquifers is due neither to tectonics, nor to unloading, but to weathering processes. *Terra Nova* 23, 145–161.
- Lasaga A. C. Transition state theory , in <Kinetic of geochemical processes , A. Lasaga & R. Kirkpatrick eds, *Reviews in Mineralogy*, p.135–169.
- Lasaga, A.C., 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978–2012) 89, 4009–4025.
- Lastennet R. 1994 – Rôle de la zone non-saturée dans le fonctionnement des aquifères karstiques, approche par l'étude physico-chimique et isotopique du signal d'entrée et des exutoires du massif du Ventoux. Thèse Université d'Avignon, Avignon, France, 239 p.
- Lastennet R., Puig J.M., Emblanch C. and Blavoux B. 1995 – Influence de la zone non-saturée sur le fonctionnement des systèmes karstiques. Mise en évidence dans les sources du nord-Vaucluse. *Hydrogéologie*, 4, p. 57-66.

- Lee, Y.-J., Morse, J.W., 1999. Calcite precipitation in synthetic veins: implications for the time and fluid volume necessary for vein filling. *Chemical Geology* 156, 151–170. doi:10.1016/S0009-2541(98)00183-1
- Li, S.-L., Calmels, D., Han, G., Gaillardet, J., Liu, C.-Q., 2008. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{CDIC}$: Examples from Southwest China. *Earth and Planetary Science Letters* 270, 189–199. doi:10.1016/j.epsl.2008.02.039
- López-Chicano, M., Bouamama, M., Vallejos, A., Pulido-Bosch, A., 2001. Factors which determine the hydrogeochemical behaviour of karstic springs. A case study from the Betic Cordilleras, Spain. *Applied Geochemistry* 16, 1179–1192. doi:10.1016/S0883-2927(01)00012-9
- Lu, H.-Y., Liu, T.-K., Chen, W.-F., Peng, T.-R., Wang, C.-H., Tsai, M.-H., Liou, T.-S., 2008. Use of geochemical modeling to evaluate the hydraulic connection of aquifers: a case study from Chianan Plain, Taiwan. *Hydrogeol J* 16, 139–154. doi:10.1007/s10040-007-0209-6
- Lüttge, A., 2005. Etch pit coalescence, surface area, and overall mineral dissolution rates. *American Mineralogist* 90, 1776–1783. doi:10.2138/am.2005.1734
- MacQuarrie, K.T.B., Mayer, K.U., 2005. Reactive transport modeling in fractured rock: A state-of-the-science review. *Earth-Science Reviews* 72, 189–227. doi:10.1016/j.earscirev.2005.07.003
- Maher, K., DePaolo, D.J., Lin, J.C.-F., 2004. Rates of silicate dissolution in deep-sea sediment: In situ measurement using $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ of pore fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4629–4648. doi:10.1016/j.gca.2004.04.024
- Malet, J.P., Maquaire, O., Vanash, T.W., 2003. Hydrological behaviour of earthflows developed in clay-shales: investigation, concept and modelling. *The Occurrence and Mechanisms of Flows in Natural Slopes and Earthfills*, Patron Editore, Bologna 175–193.
- Malet, J.-P., Van Asch, T.W.J., Van Beek, R., Maquaire, O., 2005. Forecasting the behaviour of complex landslides with a spatially distributed hydrological model. *Natural Hazards and Earth System Science* 5, 71–85
- Mandia Y. 1991. Typologie des aquifères évaporitiques du Trias dans le bassin lémanique du Rhône (Alpes occidentales). *Génie Civil*. Lausanne, Ecole Polytechnique Fédérale 345
- Mangin A. 1975 – Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques. Thèse, Université de Dijon, Dijon, France.
- Mangin, A., 1984. Pour une meilleure connaissance des systèmes hydrologiques à partir des analyses corrélatrice et spectrale. *Journal of Hydrology* 67, 25–43. doi:10.1016/0022-1694(84)90230-0
- Maréchal J.C. 1998 – Les circulation d'eau dans les massifs cristallins alpins et leurs relations avec les ouvrages souterrains. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, 295 p.
- Maréchal J.C. 2000 – Massif du Mont-Blanc : Identification d'une structure aquifère majeure. *La Houille Blanche*, 6, p. 78-86.
- Maréchal, J.C., Dewandel, B., Subrahmanyam, K., 2004. Use of hydraulic tests at different scales to characterize fracture network properties in the weathered-fractured layer of a hard rock aquifer: FRACTURE NETWORK PROPERTIES IN HARD ROCK. *Water Resources Research* 40, n/a–n/a. doi:10.1029/2004WR003137

- Maréchal, J.C., Perrochet, P., Tacher, L., 1999. Long-term simulations of thermal and hydraulic characteristics in a mountain massif: The Mont Blanc case study, French and Italian Alps. *Hydrogeology Journal* 7, 341–354. doi:10.1007/s100400050207
- Maréchal, J.-C., Wyns, R., Lachassagne, P., Subrahmanyam, K., Touchard, F., 2003. Anisotropie verticale de la perméabilité de l'horizon fissuré des aquifères de socle: concordance avec la structure géologique des profils d'altération. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 451–460.
- Marini, L., Ottonello, G., Canepa, M., Cipolli, F., 2000. Water-rock interaction in the Bisagno valley (Genoa, Italy): application of an inverse approach to model spring water chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2617–2635. doi:10.1016/S0016-7037(00)00383-5
- Matsukura, Y., 1996. The role of the degree of weathering and groundwater fluctuation in landslide movement in a colluvium of weathered hornblende-gabbro. *CATENA* 27, 63–78. doi:10.1016/0341-8162(96)00012-4
- Mayer, K.U., Frind, E.O., Blowes, D.W., 2002. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions: REACTIVE TRANSPORT MODELING IN VARIABLY SATURATED MEDIA. *Water Resources Research* 38, 13–1–13–21. doi:10.1029/2001WR000862
- Michel J.P. and Fairbridge R.W. 1999 Dictionnaire of earth sciences/Dictionnaire des sciences de la terre. Anglais-français/Français-anglais. John Wiley & Sons, Chichester, New York and Masson, Paris, France.
- Milanovic P. 2002 The environmental impacts of human activities and engineering constructions in karst regions. *Episodes* 25 (1), 13-21.
- Milanovic P. 2004 Water Resources engineering in Karst. CRC Press, Boca Raton, USA, 328pp
- Morse, J.W., Arvidson, R.S., 2002. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Reviews* 58, 51–84. doi:10.1016/S0012-8252(01)00083-6
- Mudarra, M., Andreo, B., 2011. Relative importance of the saturated and the unsaturated zones in the hydrogeological functioning of karst aquifers: The case of Alta Cadena (Southern Spain). *Journal of Hydrology* 397, 263–280. doi:10.1016/j.jhydrol.2010.12.005
- Mudarra, M., Andreo, B., Baker, A., 2011. Characterisation of dissolved organic matter in karst spring waters using intrinsic fluorescence: Relationship with infiltration processes. *Science of The Total Environment* 409, 3448–3462. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.05.026
- Mudry J. 1987 – Apport du traçage physico-chimique naturel à la connaissance hydrocinématique des aquifères carbonatés. Thèse, Université de Besançon, Besançon, France, 378 p.
- Murphy, W.M., Helgeson, H.C., 1989. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: IV. Retrieval of rate constants and activation parameters for the hydrolysis of pyroxene, wollastonite, olivine, andalusite, quartz and nepheline. *Am. J. Sci* 289, 17–101.
- Négrel, P., Lemièvre, B., Grammont, H.M. de, Billaud, P., Sengupta, B., 2007. Hydrogeochemical processes, mixing and isotope tracing in hard rock aquifers and surface waters from the Subarnarekha River Basin, (east Singhbhum District, Jharkhand State, India). *Hydrogeol J* 15, 1535–1552. doi:10.1007/s10040-007-0227-4

- Negrel, P., Pauwels, H., Dewandel, B., Gandolfi, J.M., Mascré, C., Ahmed, S., 2011. Understanding groundwater systems and their functioning through the study of stable water isotopes in a hard-rock aquifer (Maheshwaram watershed, India). *Journal of Hydrology* 397, 55–70. doi:10.1016/j.jhydrol.2010.11.033
- Padilla, A., Pulido-Bosch, A., 1995. Study of hydrographs of karstic aquifers by means of correlation and cross-spectral analysis. *Journal of Hydrology* 168, 73–89. doi:10.1016/0022-1694(94)02648-U
- Palandri, J. L., Kharaka, Y. K. 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. Menlo Park, Calif.: U.S. Dept. of the Interior, U.S. Geological Survey
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)--A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (No. 99-4259), U.S. Geological Survey Water-resources Investigations Report.
- Périneau A., Emblanch C., Danquigny C., Boyer D. and Poupeney J. 2011 – Hydrodynamic organisation of the flows in the unsaturated zone of the Fontaine de Vaucluse karst system. First results. EDP Sciences.
- Peters, C.A., 2009. Accessibilities of reactive minerals in consolidated sedimentary rock: An imaging study of three sandstones. *Chemical Geology, CO₂ geological storage: Integrating geochemical, hydrodynamical, mechanical and biological processes from the pore to the reservoir scale* 265, 198–208. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.11.014
- Petley, D., 2012. Global patterns of loss of life from landslides. *Geology* 40, 927–930. doi:10.1130/G33217.1
- Pfeifer H.R. 1977 A model for fluids in metamorphosed ultramafic rocks. *Bulletin Suisse de Minéralogie et Pétrographie* 57 (3), 361-396
- Pili, É., Perrier, F., Richon, P., 2004. Dual porosity mechanism for transient groundwater and gas anomalies induced by external forcing. *Earth and Planetary Science Letters* 227, 473–480. doi:10.1016/j.epsl.2004.07.043
- Pinault, J.-L., Plagnes, V., Aquilina, L., Bakalowicz, M., 2001. Inverse modeling of the hydrological and the hydrochemical behavior of hydrosystems: Characterization of Karst System Functioning. *Water Resources Research* 37, 2191–2204. doi:10.1029/2001WR900018
- Pistre, S., Marliac, S., Jourde, H., Bidaux, P., 2002. New Combined Log and Tracer Test Interpretation Method for Identifying Transfers in Fissured Aquifers. *Ground Water* 40, 232–241. doi:10.1111/j.1745-6584.2002.tb02651.x
- Plagnes V. 1997 – Structure et fonctionnement des aquifers karstiques. Caractérisation par la géochimie des eaux. Thèse, Université de Montpellier 2, Montpellier, France, 372 p.
- Plummer L.N. 1984 – Geochemical modeling: A comparison of forward and inverse methods. In *First Canadian/American Conference on Hydrogeology. Practical applications of Ground Water Geochemistry*, (eds. Highton B. and Wallick E.I.), National Water Well Association, Worthington, Ohio, p. 149-177.
- Plummer, L.N., Busby, J.F., Lee, R.W., Hanshaw, B.B., 1990. Geochemical Modeling of the Madison Aquifer in Parts of Montana, Wyoming, and South Dakota. *Water Resour. Res.* 26, 1981–2014. doi:10.1029/WR026i009p01981
- Plummer, L.N., Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C., 1983. Development of reaction models for ground-water systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 665–685. doi:10.1016/0016-7037(83)90102-3

- Puigdomenech I., Ambrosi J.P., Eisenlohr L., Lartigue J.E., Banwart S.A., Bateman K., Milodowski A.E., West J.M., Griffault L., Gustafsson E., Hama K., Yoshida H., Kotelnikova S., Pedersen K., Michaud V., Trotignon L., rivas-perez J. and Tullborg E.L. 2001a – O2 depletion in granitic media. The Rex Project. Svensk Kärnbränslehantering AB, report n° TR-01-05.
- Puigdomenech I., Gurban I., Laaksoharju M., Luukkonen A., Lofman J., Pitkanen P., Rhen I., Ruotsalainen P., Smellie J., Snellman M., Svensson U., Tullborg E.L., wallin B., Vuorinen U. and Wikberg P. 2001b – hydrochemical stability of groundwaters surrounding a spent nuclear fuel repository in a 100,000 year perspective. Posiva Report, n° 2001-06.
- Rochet, L., Giraud, A., Antoine, P. and Évrard, H.: La déformation du versant sud du mont-sec dans le secteur des ruines de Séchilienne (Isère), Bull. Int. Assoc. Eng. Geol., 50(1), 75–87, doi:10.1007/BF02594959, 1994.
- Romanov, D., Gabrovšek, F., Dreybrodt, W., 2003. Dam sites in soluble rocks: a model of increasing leakage by dissolution widening of fractures beneath a dam. Engineering Geology 70, 17–35. doi:10.1016/S0013-7952(03)00073-5
- Santamarina J.C., Klein K.A., Wang Y.H. and Prencke E. 2002 Specific surface: determination and relevance. Can. Geotech. J., 39:233-241
- Sausse, J., Jacquot, E., Fritz, B., Leroy, J., Lespinasse, M., 2001. Evolution of crack permeability during fluid–rock interaction. Example of the Brézouard granite (Vosges, France). Tectonophysics 336, 199–214. doi:10.1016/S0040-1951(01)00102-0
- Sauter M. 1992 – Quantification of forecasting of regional groundwater flow and transport in a karst aquifer (Gallusquelle, Malm, SW Germany). Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, C13, 151 p.
- Savoy L. 2007 – Use of natural and artificial reactive tracers to investigate the transfert of solutes in karst systems. PhD thesis, Université de Neuchâtel, Neuchâtel, Suisse, 194 p.
- Schnegg P.A. 2003 – A new field fluorometer for multi-tracer tests and turbidity measurement applied to hydrogeological problems. In *Proceedings of the Eight International Congress of the Brazilian Geophysical Society*, Rio de Janeiro.
- Scislowski, A., Zuddas, P., 2010. Estimation of reactive mineral surface area during water–rock interaction using fluid chemical data. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 6996–7007. doi:10.1016/j.gca.2010.09.015
- Sequeira Braga, M.A., Paquet, H., Begonha, A., 2002. Weathering of granites in a temperate climate (NW Portugal): granitic saprolites and arenization. CATENA, The interpretation and significance of weathering mantels 49, 41–56. doi:10.1016/S0341-8162(02)00017-6
- Smart, P. L., and H. Friedrich (1986), Water movement and storage in the unsaturated zone of a maturely karstified carbonate aquifer, Mendip Hills, England, paper presented at the Environmental Problems in Karst Terraines and Their Solutions Conference, Natl. Water Well Assoc., Bowling Green, Ky.,
- Steeffel, C.I., DePaolo, D.J., Lichtner, P.C., 2005. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. Earth and Planetary Science Letters 240, 539–558. doi:10.1016/j.epsl.2005.09.017
- Tang, C.A., Tham, L.G., Lee, P.K.K., Yang, T.H., Li, L.C., 2002. Coupled analysis of flow, stress and damage (FSD) in rock failure. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, Numerical Methods in Rock Mechanics 39, 477–489. doi:10.1016/S1365-1609(02)00023-0

- Tardy, Y., 1971. Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs. *Chemical Geology* 7, 253–271. doi:10.1016/0009-2541(71)90011-8
- Teutsch, G. and Sauter, M.: 1998, 'Distributed Parameter Modeling Approaches in Karst-Hydrological Investigations', *Bulletin d'Hydrogéologie*. 16, 99–109
- Thurmann E. 1985. Organic chemistry of natural water. Nijhoff, Junk, Dordrecht, 497p.
- Travelletti, J., 2011. Imagerie multi-paramètres et multi-résolutions pour l'observation et la caractérisation des mécanismes de glissements-coulées. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg.
- Trotignon, L., Beaucaire, C., Louvat, D., Jean-François Aranyossy, 1999. Equilibrium geochemical modelling of Äspö groundwaters: a sensitivity study of thermodynamic equilibrium constants. *Applied Geochemistry* 14, 907–916. doi:10.1016/S0883-2927(99)00030-X
- Turkmen, S., Özgüler, E., Taga, H., Karaogullarindan, T., 2002. Seepage problems in the karstic limestone foundation of the Kalecik Dam (south Turkey). *Engineering Geology* 63, 247–257. doi:10.1016/S0013-7952(01)00085-0
- Uromeihy, A., 2000. The Lar Dam; an example of infrastructural development in a geologically active karstic region. *Journal of Asian Earth Sciences* 18, 25–31. doi:10.1016/S1367-9120(99)00026-7
- Van Asch, T.W.J., Buma, J., Van Beek, L.P.H., 1999. A view on some hydrological triggering systems in landslides. *Geomorphology* 30, 25–32. doi:10.1016/S0169-555X(99)00042-2
- Vengeon, J. M.: Déformation et rupture des versants en terrain métamorphique anisotrope: Apport de l'étude des Ruines de Séchilienne, PhD thesis, Université Joseph Fourier I, Grenoble, 3 November., 1998.
- White A.F. and Brantley S.L. 1995 – Chemical weathering rates of silicate minerals: an overview. In *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, vol. 31 (eds. A.F. White and S.L. Brantley), Mineralogical Society of America, p 1-22.
- White W.B. 2002 – Karst hydrology: Recent developments and open questions. *Engineering Geology*, 65, 2-3, p. 85-105.
- White W.B. 2006 – Conceptual models for carbonate aquifers. *Ground Water*, 7, 3, p. 15-21.
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology, Controls on Chemical Weathering* 202, 479–506. doi:10.1016/j.chemgeo.2003.03.001
- White, A.F., Bullen, T.D., Vivit, D.V., Schulz, M.S., Clow, D.W., 1999. The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1939–1953. doi:10.1016/S0016-7037(99)00082-4
- Wieczorek, G. F. and Guzzetti, F.: A review of rainfall thresholds for triggering landslides, in Mediterranean storms. *Proceedings Plinius conference*, vol. 99, pp. 407–414., 1999.
- Wyns R. 1991 use of continental paleosurfaces for thematic probability mapping (in French). *Géologie de la France*, 3, 3-9
- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., Yamamoto, H., 2007. Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO₂ with H₂S and SO₂ in a sandstone formation. *Chemical Geology* 242, 319–346. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.03.022

Zerai, B., Saylor, B.Z., Matisoff, G., 2006. Computer simulation of CO₂ trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio. *Applied Geochemistry* 21, 223–240. doi:10.1016/j.apgeochem.2005.11.002

Liste des figures

Figure 1 : Changement d'échelle de mesure de la perméabilité dans les aquifères cristallins (Clauser, 1992)	38
Figure 2: Lien entre hydrodynamique et hydrochimie (Binet, 2006)	40
Figure 3 : Somme des principaux anions ($\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$) en fonction de la conductivité électrique dans les eaux des sources alpines (Derron, 1999)	41
Figure 4 : Localisation géographiques des zones ateliers en milieu karstique	44
Figure 5 : Localisation géographiques des zones ateliers en milieu fissuré de socle	45
Figure 6: Principe de l'analyse comparative entre les données de terrains et de simulations géochimiques basées sur des principes thermodynamiques ou cinétiques. Les figures représentant de terrain ont été modifiées d'après MacQuarrie and Mayer (2005)	61
Figure 7 : Schéma des hypothèses expliquant les variations des concentrations de sulfates depuis 1996 jusqu'à 2012 (D'après C. Baudement)	67
Figure 8 : Contribution des différentes études à la connaissance des écoulements dans des milieux à faible contraste lithologique	69
Figure 9 : Ecoulement en milieu naturel non perturbé	71
Figure 10 : Ecoulement en milieu naturel perturbé.....	71

Liste des tableaux

Tableau 1 : Synthèse des mesures effectuées sur les différents sites des zones ateliers en milieu karstique.....	46
Tableau 2 : Synthèse des mesures effectuées sur les différents sites des zones ateliers en milieu fissurés de socle.....	47
Tableau 3 : Discrimination des écoulements en fonction des paramètres utilisés pour le traçage naturel	48
Tableau 4 : Analyses hydrochimiques réalisées sur les différents sites du SNO-OMIV.....	75

Annexe : Publications

- GUGLIELMI Y., BERTRAND C., COMPAGNON F., FOLLACI J.P. & MUDRY J. (2000) Acquisition of water chemistry in a mobile fissured basement massif: its role in the hydrogeological knowledge of the La Clapière landslide (Mercantour massif, southern Alps, France). *J. of Hydrology*, 229, 138-148.
- CHARMOILLE A.; BINET S., BERTRAND C.; GUGLIELMI Y. & MUDRY J. (2009) Hydraulic interactions between fractures and bedding planes in a carbonate aquifer studied by means of experimentally induced water-table fluctuations (Coaraze experimental site, southeastern France), *Hydrogeology Journal*, 17: 1607-1616, DOI: 10.1007/s10040-009-0470-y
- BINET S., SPADINI L., BERTRAND C., GUGLIELMI Y., MUDRY J. & SCAVIA C. (2009) Variability of groundwater sulfate concentration in fractured rock slope: a tool to identify active unstable areas. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 13, 2315-2327
- CHARLIER J.B., BERTRAND C., BINET S., MUDRY J. & BOUILLIER N. (2010) Use of continuous measurements of dissolved organic matter fluorescence in groundwater to characterize fast infiltration through an unstable fractured hillslope (Valabres rockfall, French Alps), *Hydrogeology Journal*: Volume 18, Issue 8, 1963-1969, DOI: 10.1007/s10040-010-0670-5
- CHARLIER J.B., BERTRAND C. & MUDRY J. (2012) Conceptual hydrogeological model of flow and transport of dissolved organic carbon in a small Jura karst system, *J. of hydrology*, 460-461, 52-64, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.06.043>
- VALLET A., BERTRAND C., MUDRY J. BOGAARD T., BAUDEMENT C., REGENT B. Groundwater conceptual model of large landslide: contribution of time-related environmental tracing combined with tracer tests (Séchilienne, western Alps). Soumis à *Hydrogeology Journal*
- BERTRAND C., GUGLIELMI Y., DENIMAL S. & MUDRY J (2014) In Situ Study of hydrochemical response of a fractured-layered carbonate regional aquifer: Comparative analyses of natural infiltration and artificial leakage in a large dam lake (Vouglans, Jura, France) *Environmental Earth Sciences*, Vol. 1, Bartolomé Andreo (Eds): *Hydrogeological and Environmental Investigations in Karst Systems*, 978-3-642-17434-6, 214864_1_En, (21)
- BERTRAND C, VALLET A. & MUDRY J (2014) Hydrochemical approach of mechanical degradation of the Séchilienne unstable slope. G Lollino et al. (Eds). *Engineering Geology for Society and Territory*, Vol 2, DOI10.1007/978-3_384

Acquisition of water chemistry in a mobile fissured basement massif: its role in the hydrogeological knowledge of the La Clapière landslide (Mercantour massif, southern Alps, France)

Y. Guglielmi^a, C. Bertrand^{a,*}, F. Compagnon^a, J.P. Follacci^b, J. Mudry^a

^aEA 2642 Strain, Flow, Transfer, Department of Geosciences, University of Franche-Comté, 16, route de Gray, 25030 Besançon, France

^bCETE Méditerranée, avenue de Stalingrad, 06000 Nice, France

Received 1 April 1999; received in revised form 17 December 1999; accepted 27 December 1999

Abstract

Groundwater flowpaths of the La Clapière landslide are studied by chemical and isotopic water analysis and modeling of the landslide springs. In our case, it appears that sulfate can be taken as a chemical tracer of the different flowpaths. On the gneissic slope of La Clapière, geochemical modeling explains sulfate concentrations from 0 to 130 mg/l by dissolution of sulfurous minerals present in the gneisses. Such a variability of the concentrations measured in the springs is due to different infiltration paths: direct paths through the basement ($[\text{SO}_4^{2-}] = 10\text{--}60\text{ mg/l}$) or indirect path through superficial deposits like screes or fluvio-glacial terrains which cover the basement ($[\text{SO}_4^{2-}] = 60\text{--}130\text{ mg/l}$). The high concentrations (600–800 mg/l) cannot be explained by thermodynamic geochemical simulations, and they reveal Triassic gypsum dissolution hidden under the studied slope. So, two main flowpaths are differentiated in the La Clapière landslide: (1) flow through low permeable Triassic deposits pinched under the foot of the landslide, (2) flow through a more permeable fissured basement with different flow paths; and, consequently, with different transit times due to the anisotropic nature of the top and the central part of the landslide. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Landslide; Metamorphic rock; Water chemistry; Sulfate; Oxygen; Thermodynamic modeling

1. Introduction

The La Clapière landslide mobilizes a huge volume ($55 \times 10^6\text{ m}^3$) of a metamorphic slope in the Mercantour massif (Follacci et al., 1988). A good correlation exists between precipitation and landslide velocity variations (Follacci, 1987, 1999), expressed by 30–40 mm/day movements during snowmelt flood

periods and 5–10 mm/day during low water periods. Groundwater drainage in such a landslide cannot be easily studied by usual hydrogeological methods (Antoine et al., 1994). This is due to the anisotropy of the reservoir where piezometric measurements are not representative. In all cases, boreholes in such a moving media do not persist through time and so it is impossible to follow infiltration effects. For these reasons we develop an original approach based on the interpretation of chemical variations of groundwaters infiltrating in an area including the landslide. The problem in the La Clapière site is to know if water content fits with water flows in two or

* Corresponding author. Tel.: +33-3-81-66-62-89; fax: +33-3-81-66-65-58.

E-mail address: catherine.bertrand@univ-fcomte.fr (C. Bertrand).

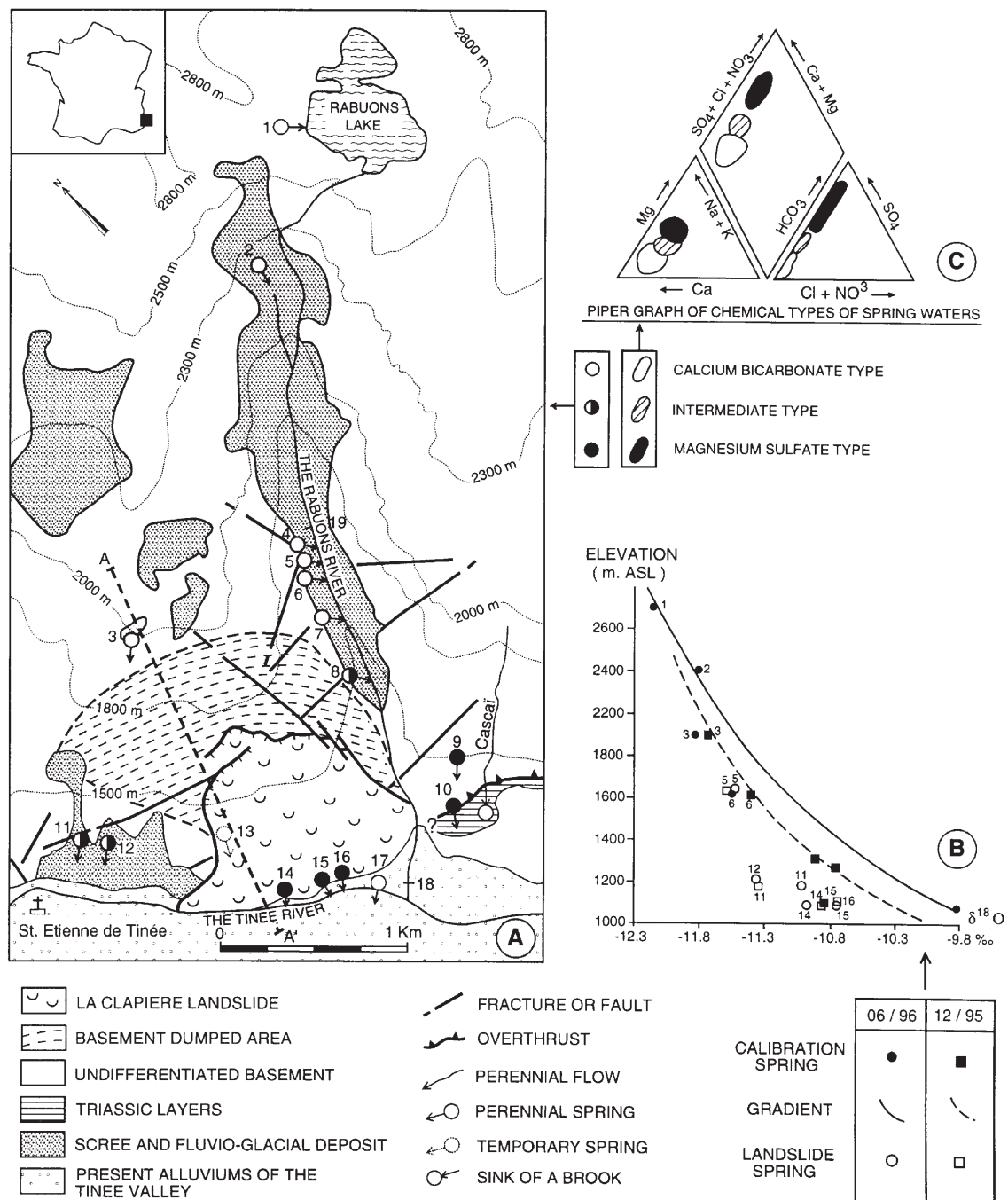


Fig. 1. Hydrogeology of the La Clapière versant: (A) Hydrogeological map; (B) Isotopic gradient [black squares: calibration springs in December 1995 (low-water) $\delta^{18}O = -2.10 \ln(\text{elevation}) + 4.18$ with $r = 0.989$; black circles: calibration springs in June 1996 (snowmelt) $\delta^{18}O = -2.92 \ln(\text{elevation}) + 10.69$ with $r = 0.988$. Recharge elevation is plotted for calibration springs. white squares: springs sampled in December 1995 (low-water); white circles: springs sampled in June 1996 (snowmelt). Outlet elevation is plotted for the studied springs. (C) Piper diagram.

three well-defined areas of the reservoir (landslide, decompressed area, stable area) or if there are a lot of possible poles according to the infiltration transit (e.g. one chemical output per mineralogical facies). In the first case, chemistry leads directly to the determination of different drainage zones in the reservoir. In the second case, the complexity of the drainage cannot be studied and only variability is associated with differences in transit times. The methodology developed here consists in the comparison of hydrogeological and water chemistry field data with computed data issued from simulations of water–rock interactions.

2. Geographical and geological setting

The La Clapière landslide is located on the left bank of the NW–SE-flowing Tinée river, near the town of Saint-Etienne-de-Tinée (Alpes-Maritimes Prefecture, France; Fig. 1A). It is bordered on its southeastern side by a major tributary, the Rabuons brook, which flows from a lake located at an elevation of 2500 m. Nearby mountain peaks have elevations commonly

exceeding 3000 m. From the summits down to the Tinée valley (Fig. 2), the whole slope is occupied by two-mica gneisses of the Variscan Argentera-Mercantour massif (Bogdanoff and Ploquin, 1980). The foliation of the gneisses strikes N140°E on average, and dips northeastwards with values comprised between 55 and 90°. Fracturation of the slope includes three families of faults: N10–30°E, N90°E and N110–140°E. To the south-east of the Rabuons brook side, the gneisses tectonically lie upon overturned Triassic sedimentary strata forming a tight syncline with outer sandstone layers and inner gypsum and *cargneules* (cellular tectonized dolomites) layers (Faure-Muret, 1947; Ivaldi et al., 1991). The thrust plane separating the gneisses from the Triassic strata is exposed in the Cascaï brook valley. It strikes N140°E and dips about 80°NE. Scree and fluvio-glacial deposits locally cover the gneisses, especially in the upper reaches of the Rabuons brook.

The base of the La Clapière landslide is located at an elevation of 1100 m and is 1 km wide. The toe progressively overthrusts the Quaternary alluvial deposits of the Tinée river. The top of the landslide stands at elevation 1600 m. It consists of a 120-m

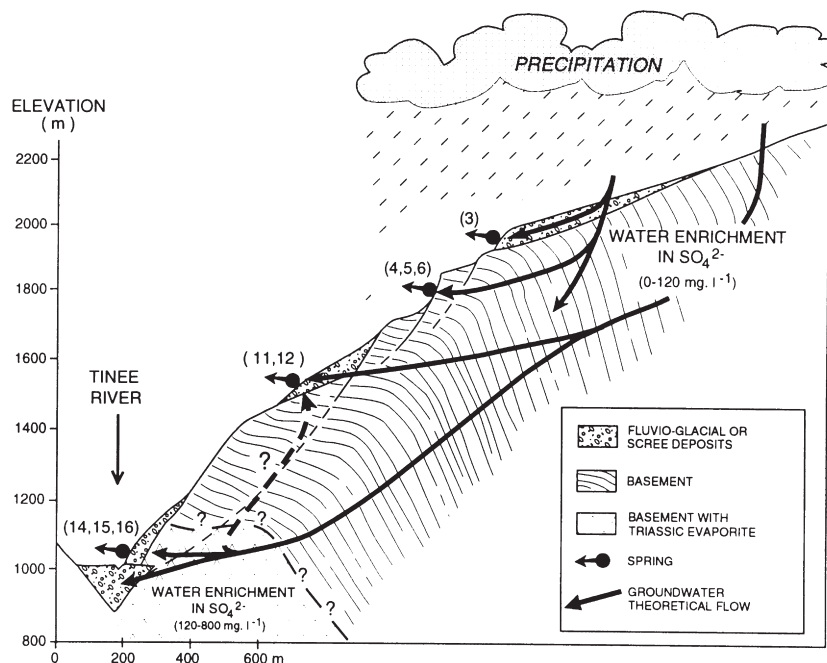


Fig. 2. Schematic hydrogeological cross-section of the La Clapière slope showing location of the different water–rock interactions (the cross-section line appears in Fig. 1).

high, 800-m wide scarp. Due to internal cracks, scarps, tilted terraces and numerous rock-fall accumulations (screes), the surface of the landslide is quite irregular. The head and flanks of the landslide are rimmed by a 200-m wide transitional zone which makes the transition between the stable slope areas and the landslide itself. This transitional zone shows several evidence of incipient instability: trees having curved trunks, extension cracks, toppled blocks.

3. Hydrogeological setting

The foot of the landslide is drained by a group of perennial springs with a total discharge estimated at 0.5 l/s (Fig. 1A; springs 14–16). On the upper part of the landslide, several temporary springs flow on the top of massive gneisses free from rock cover of the intermediate area (spring 13). Outside of the landslide, spring outlets are observed on the edge of the transitional dumped zone. Some of these springs outflow directly from the basement on along different faults directions (springs 6 and 7) or in the weathered superficial formations (spring 5). The other springs outflow indirectly through the fluvio-glacial and scree deposits (springs 4, 8, 11 and 12). The mean discharge of a single spring reaches about 0.2 l/s and the total discharge of these lateral outflows is about 5 l/s. Very locally on the overthrusting basement/Triassic in the Cascaï talweg, flows of 4–5 l/s were measured (springs 9 and 10), outlining the importance of this N140°E direction with regard to drainage. All these springs drain the basement aquifer which is the most important one in the La Clapière slope.

Some springs only drain screes at the top of the slope (springs 2 and 3) or fluvio-glacial deposits at the foot of the slope (spring 17). These deposits which are drained by perennial springs can so be considered as superficial perched aquifers on the basement.

The existence of perennial and temporary springs is due to the very discontinuous Mediterranean precipitation, to the lack of infiltration during frost periods in winter, followed by massive snowmelt; and also to the size and hydraulic conductivity of the different aquifers: several temporary springs drain very local areas, whereas springs of the foot of the landslide drain larger areas with a low permeability.

In order to take into account any significant vari-

ations in such an Alpine mountainous area (Razafindrakoto, 1988; Fig. 1B), we used the following methodology to determine the average recharge altitude of the landslide springs:

- two samplings, performed during a low-water period (December 1995), and during a snowmelt flood period (June 1996);
- a selection of local calibration springs located between 1100 and 2500 m, whose recharge elevation is known: black squares for low-water and black circles for snowmelt in Fig. 1B.

All these calibration springs cannot be situated on the framework of Fig. 1A, because several have been sampled upstream St-Etienne-de-Tinée (Ublan—altitude 1320 m, Rio de Clai—altitude 1280 m), others downstream the valley (Bourguet—altitude 1100 m). But they are all situated on the same side of the Tinée valley.

- Two isotopic gradients $\delta^{18}\text{O} = f(\text{elevation})$ are calculated at the scale of the La Clapière slope, using ^{18}O content and recharge altitude of the springs (Compagnon, 1996; Compagnon et al., 1997): a low-water and a snowmelt gradient can be calculated thanks to these calibration springs. Nevertheless, taking into account springs with a local recharge area to define the gradients could exhibit some influence of seasonal effect, smoothed out in larger springs, with a longer residence time of water. As in other Mediterranean and Alpine areas (Mudry et al., 1994; Guglielmi et al., 1998), these gradients fit a semi-logarithmic relation better than a linear one: the actual evaporation rate of these sites modulates the infiltration coefficient versus altitude, according to a semi-logarithmic fitting (Blavoux et al., 1992)

$$-\delta^{18}\text{O} = -2.10 \ln(\text{elevation}) + 4.18 \text{ with}$$

$$r = 0.989 \text{ in December 1995,}$$

$$-\delta^{18}\text{O} = -2.92 \ln(\text{elevation}) + 10.69 \text{ with}$$

$$r = 0.988 \text{ in June 1996.}$$

- The samples from the landslide springs, plotted

with their ^{18}O content and their outlet altitude (white squares for low-water and white circles for snowmelt in Fig. 1B), are situated under these gradients. Thanks to the intercept of a vertical straight line, parallel to the altitude axis with the gradient, their recharge area can be determined.

The lateral springs of the landslide have an infiltration area which ranges in elevation from 1600 to 1800 m. This corresponds to the transitional area surrounding the landslide. The recharge area of waters outflowing from the foot of the landslide have an average altitude ranging from 1570 ± 150 m at the end of the low water period to 1780 ± 150 m during the snowmelt flood period. So the area of water infiltration for all the springs outflowing from the basement aquifer is approximately the same, larger and higher than the landslide area, and variable according to the seasons. This aquifer corresponds to the slipping, the transitional dumped zone and depending on the seasons to a part of the basement.

4. Methodology

Acquisition of water chemistry is the result of mass transfers between interstitial fluids and rock-forming minerals. These mass transfers depend on several parameters involved in weathering processes (temperature, pH and redox conditions, chemical concentration of weathering solutions, mineralogical composition), but also the residence time of water in contact with the minerals. This period depends in turn on hydraulic parameters which are the infiltration rate, the porosity and the permeability.

At the La Clapière slope, we performed a double approach which is based on the one hand on a chemical analysis of spring waters and, on the other hand, on modeling different interface water–rock exchanges observed on the field. In the basement aquifer, water follows different pathways to the landslide area. Chemical analysis of waters originating in springs outflowing from this aquifer has been performed during different periods of the year. We define a typology of different existing water-types depending on in situ hydrological conditions. This typology is compared with a parametrical study on a geochemical model (Made et al., 1990).

Sampling of spring waters was performed between

March and June 1996 (Compagnon, 1996). They were repeated two or three times a week when infiltration in the hillslope corresponded to snowmelt floods. The concentrations in HCO_3^- were measured by acid titration on the field (few hours after sampling) with a 1% accuracy. All the other analyses were performed at the laboratory of hydrogeology of the Department of Geosciences, University of Franche-Comté. The concentrations in K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} were measured by atomic absorption spectrometry. Accuracy is ± 0.05 mg/l. The concentrations in SO_4^{2-} , Cl^- and NO_3^- were measured by high-pressure ionic chromatography. Accuracy is ± 0.02 mg/l.

The thermodynamic geochemical model KINDIS (Made et al., 1990) has been used to simulate the acquisition of water composition according to different water–rock interactions. This model describes the interactions between minerals and aqueous solutions taking into account the irreversible dissolution of reactants and the reversible precipitation of secondary products. Evolution of the chemical composition of the solution and the distribution of elements between simple and complex ions are also determined. KINDIS calculates, by incrementation, the quantity of destroyed or formed phases per kilogram of solution, according to the reaction rate which corresponds to the mass of dissolved rock per kilogram of weathering solution. This reaction rate is in fact a rock–water ratio: in an open system, a low rock–water ratio characterizes media with a significant solution renewal with more or less short residence time. A high rock–water ratio corresponds to a poorly drained medium where the renewal of the solution is low where the residence time is long (Destigneville et al., 1991; Del Néro, 1992; Guy et al., 1992).

Based on the hydrogeological evolution of aqueous solutions obtained from the analysis of water samples, we separate the final output into a sum of intermediate inputs. Every intermediate step (of concentration) corresponds to a precise interface which is localized on the site, and for which we model the influence on the chemistry of infiltration waters.

5. Results: physical and chemical typology of springs

Based on their chemical compositions, waters

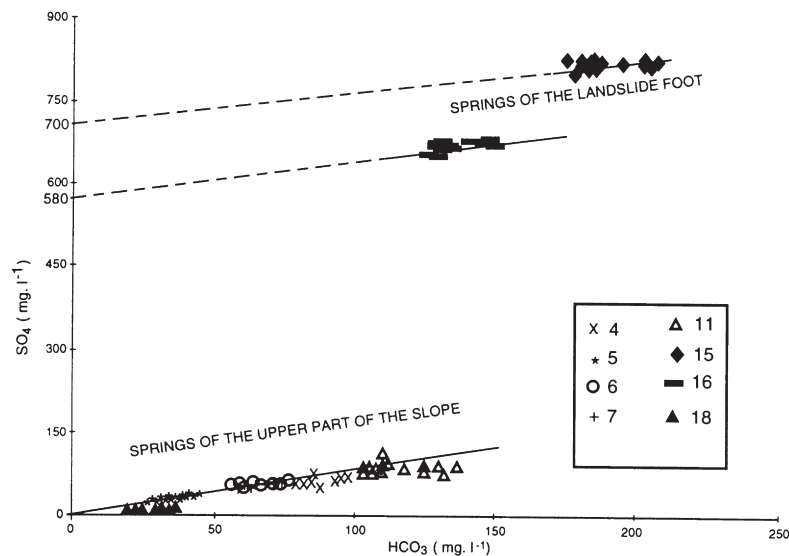


Fig. 3. Plot of the La Clapière springs on a SO_4^{2-} versus HCO_3^- diagram.

flowing out of the landslide foot can be clearly distinguished from other waters flowing out of the La Clapière slope. There is a clear increase in SO_4^{2-} concentration at the landslide foot (800 mg/l on average), which is 10–40 times higher than that on the landslide top (50 mg/l on average). If we plot the chemical types previously defined on the Piper diagram on the hydrogeological map, three chemical water types appear (Compagnon, 1996; Compagnon et al., 1997):

- calcium bicarbonate-rich waters, including springs of the stable part at the top of the La Clapière slope (Fig. 1C, springs 4–7);
- magnesium sulfate-rich waters which correspond to the springs at the landslide foot. The springs located along the thrust fault separating the gneisses from the Triassic rocks also belong to this group (Fig. 1C, springs 9, 10, 14–16);
- chemically intermediate waters between both previous types characterize springs situated on the central part of the slope between the foot and the top of the La Clapière slope (Fig. 1C, springs 11 and 12).

The location of sulfate incorporation can be done precisely on a $\text{SO}_4^{2-} = f(\text{HCO}_3^-)$ scattergram where we have replaced all the waters sampled in the La

Clapière slope springs (Fig. 3). These waters cluster in two groups which fit regression straight lines with the same positive slope, but with a different intercept:

- the straight line corresponding to the springs of the top and the middle of the slope ($r = 0.71$; $n = 161$) which intersects the origin;
- the straight lines corresponding to the springs of the landslide foot ($r = 0.96$; $n = 38$) whose intercept ranges from 580 to 700 mg/l.

The identical slope of the lines demonstrates that a part of the sulfate in the waters sampled is acquired by waters as they are enriched in HCO_3^- . Such an enrichment in HCO_3^- is usual for infiltrations in the unsaturated zone of a massif (Bakalowicz, 1979). So the maximum concentrations that can be incorporated by La Clapière waters infiltrating the unsaturated zone are 90–130 mg/l for sulfates and 100–150 mg/l for bicarbonates. The different intercepts of the lines demonstrate an SO_4^{2-} origin independent from that of HCO_3^- , therefore independent from the infiltration zone of the reservoir. So, sulfate concentrations must be acquired more deeply in the reservoir.

This is the case only for the landslide foot springs. The 580 and 700 mg/l intercepts of the lines correspond to deeper flows within the saturated zone of the slope.

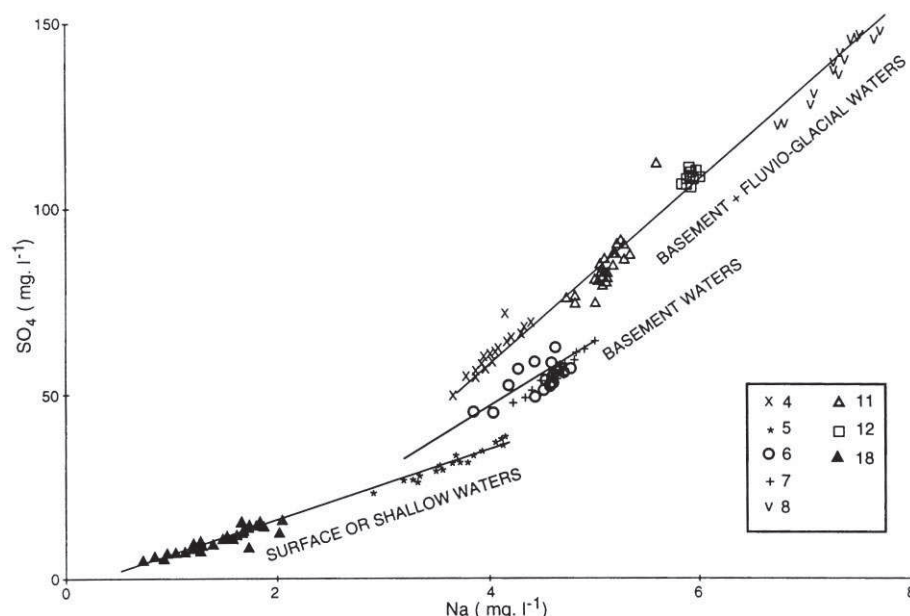


Fig. 4. Plot of the La Clapière springs on a SO_4^{2-} versus Na^+ diagram.

Infiltration in the unsaturated zone of the La Clapière slope can be decomposed on a SO_4^{2-} – Na^+ scattergram (Fig. 4). Springs draining screens or undecompressed basement (springs 5 and 18) which correspond to surface waters or waters circulating in shallow, well oxygenated horizons fit the low mineralized waters line ($r = 0.99$; $n = 66$). In this case the sulfate concentrations range between 0 and 20 mg/l. Waters circulating in the basement (springs 6 and 7) are more mineralized ($r = 0.98$; $n = 92$) with sulfate concentrations ranging between 20 and 60 mg/l. Waters originating in the basement relayed by the fluvio-glacial deposits (springs 4, 8, 11 and 12) are more mineralized, with a significant enrichment in SO_4^{2-} ions ranging between 50 and 130 mg/l ($r = 0.98$; $n = 78$).

Thus, sulfates of the La Clapière slope springs are partly acquired in the unsaturated zones of the hill-slope and partly in the basal saturated zone. At the landslide foot, the concentrations increase to 600–800 mg/l. This value is significantly higher than the maximum 90–150 mg/l value acquired in the unsaturated zone. The problem of the sulfate origin is posed for all the springs of the La Clapière slope. Which SO_4^{2-} concentrations measured in the different springs can be obtained by a simple interaction with meta-

morphic rocks? What is the part of the fluvio-glacial effect in the quantity of dissolved sulfates? In order to answer these questions, we have modeled the incorporation processes of sulfates at the main water–rock interfaces previously defined.

6. Interpretation: results of water–rock interaction modeling with results of chemical analysis

6.1. Initial conditions

The minerals which are taken into account in the modeling are quartz, plagioclase (An40), muscovite, biotite and accessory minerals which are potassic feldspar, calcite, chlorite and pyrite. Two chemical compositions of the initial water are used: a snow-melt-type water and a water which has already flown on fluvio-glacial deposits (Fig. 5A). The system is open to the gases (the atmosphere is considered as an infinite reserve of gases). The partial pressure of CO_2 is that of the atmosphere, that is 3.14×10^{-4} atm. The partial pressure of O_2 is fixed to a value of 10^{-30} atm, quite lower than that in the atmosphere (about 0.21 atm), in order to take into account the

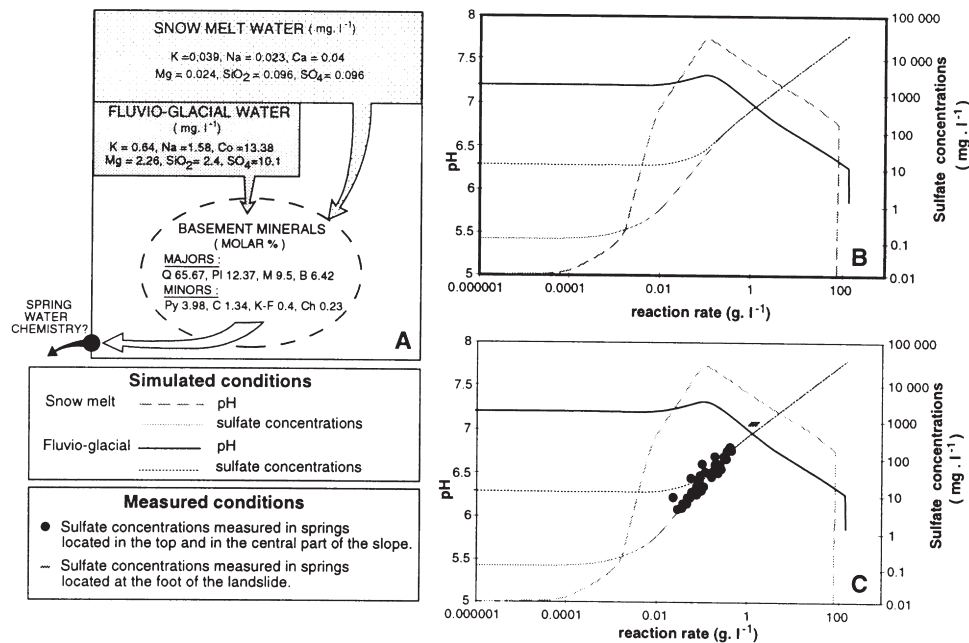


Fig. 5. Simulation of water–rock interactions: (A) initial conditions; (B) simulating pH and sulfate versus reaction rate diagram; (C) plot of measured data on the simulating pH and sulfate versus reaction rate diagram. Grey bars correspond to sulfate concentration of about 800 mg/l and pH higher than 7.5, black circles correspond to sulfate concentrations of about 1–130 mg/l and pH ranging from 6 to 7.

fact that the redox equilibrium cannot be attained in natural solutions (Michard, 1989). The 10^{-30} atm partial pressure of oxygen and pH determine the initial redox potential of the solution at 560 mV for a snow-melt water and at 437 mV for a fluvio-glacial type water (oxidizing medium). During the modeling, secondary phases allowed to precipitate are siderite and gibbsite. Calcite is the only primary mineral allowed to precipitate when it reaches saturation. The other minerals have too slow precipitation kinetics to precipitate at these temperatures. Simulations are performed in an open medium.

6.2. Results

Theoretical curves of sulfate incorporation according to the weathering rate of the gneisses by snowmelt waters which are infiltrated directly or through a fluvio-glacial surficial layer display the same general shape (Fig. 5B):

- for reaction rates lower than 0.11 g/l, a very progressive increase of the sulfate concentrations correlated to a pH increase;

- for reaction rates comprised between 0.11 and 77 g/l, a linear increase of sulfate concentrations corresponds to a decrease of the pH;
- for reaction rates higher than 77 g/l, a stabilization of the sulfate concentration corresponds to a steady-state pyrite dissolution.

During the simulation, sulfate concentrations are only controlled by oxidizing dissolution of pyrite which is the only primary mineral of the rock to release sulfates in solution. The more oxygen there is in the medium, the less stable is the pyrite, like under surface weathering conditions (Deutsch, 1997). Only the pH range comprised between 5 and 8 was plotted because it fits to the pH measured on the field (Fig. 5B). The increase of pH is due to silicate minerals dissolution (plagioclases) which incorporates the protons of the solution and those brought by pyrite dissolution. Then, when these minerals are saturated with respect to the solution, the pH decreases by input of protons coming from the pyrite dissolution, until reaching values below 6 at the end of the simulation.

This kind of diagram (Fig. 5B) also indirectly demonstrates the field conditions under which water percolates: (1) at the beginning of the modeling (reaction rate of about 0.11 g/l), there is formation of iron and aluminum oxides and hydroxides which characterize low concentrated and well drained media; (2) at the end of simulation (reaction rate upper than 70 g/l), there is formation of carbonate mineral (calcite). Precipitation of this mineral is possible only in more concentrated water and poorly drained media.

The sulfate concentrations measured in different spring waters are plotted on the simulated curves of sulfate (Fig. 5C).

The springs of the foot of the landslide (Fig. 5C) are clearly remote from the theoretical curves. Solutions with the same order of magnitude of sulfate concentrations have pH lower than 7.3 for snowmelt waters

and than 7 for fluvio-glacial waters. So, sulfate concentrations of these springs cannot only be explained by pyrites dissolution in the basement rocks and require existence of evaporitic terrains in the massif.

Springs of the top and the central part of the slope (Fig. 5C) fit with the theoretical curves in a low reaction rate (about 0.03–0.3 g/l of dissolved rock) area. Sulfate concentrations analyzed in the springs fit well with modeled sulfate concentrations explained by dissolution of pyrites contained in the basement rocks which reach 17–126 mg/l. The low reaction rates, much less than 1 g/l, also mean that all these terrains appear well drained. This observation fits well with the nature of the top and the central part of the slope composed of fractured and weathered basement with superficial screes and fluvio-glacial formations

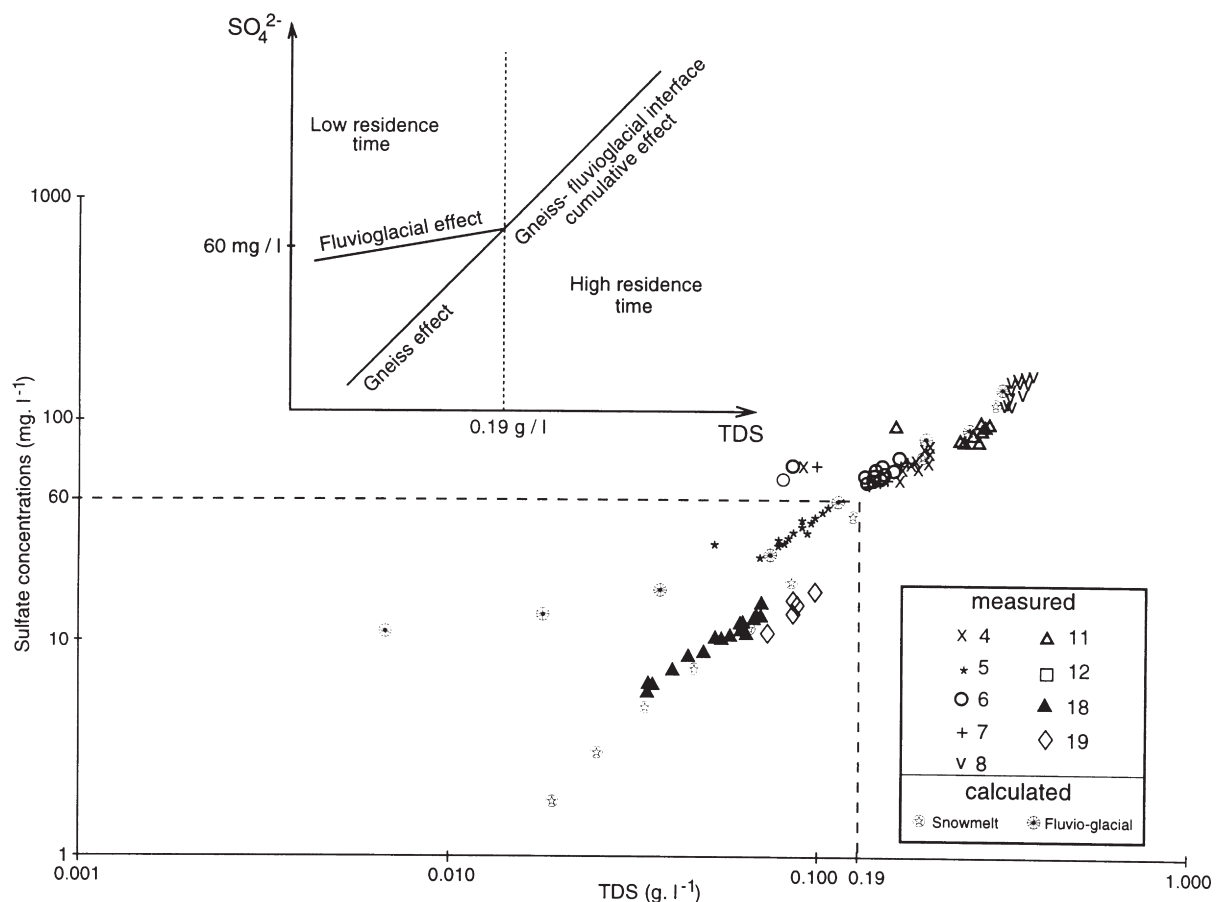


Fig. 6. Comparison of measured and simulated sulfate concentrations versus TDS values for the springs of the upper part of the slope.

with a heterogeneous granulometry, which all are well aired and rather permeable. The variability of sulfate concentrations can be explained on a SO_4^{2-} –TDS (Total Dissolved Solid) scattergram, where the measured TDS is compared to the one calculated from the reaction rate (Fig. 6). A TDS lower than 0.19 g/l corresponds to low reaction rates, therefore a short residence time. It is the case for running waters of springs 18 and 19, and water flows in well aired areas of springs 5. Sulfate concentrations of springs 18 and 19 are only explained by dissolution of the basement in contact with snowmelt type waters, while those of spring 5 originate in basement dissolution by a fluvio-glacial type water. TDS value higher than 0.19 g/l correspond to significant reaction rates, then to longer residence times. It is the case for waters of springs 4, 6, 7, 8, 11 and 12 originating in the basement overlaid by fluvio-glacial. In these springs, acquisition of sulfate concentrations higher than 60 mg/l is mainly regulated by flowpaths, and, consequently by residence time of water in the terrains. Indeed, for a TDS value higher than 0.19 g/l, SO_4^{2-} concentrations acquired by a snowmelt type water or by a fluvio-glacial type water are similar (Fig. 6). In conclusion, drainage of infiltration waters through the unweathered or weathered basement accounts for low sulfate concentrations (<20 mg/l). Over 20 and up to 130 mg/l, the drainage of the slope is controlled by basement-fluvio-glacial interfaces. These interfaces increase the residence time of waters in the slope. This in turn induces a significant modification of mineralization and pH of water.

7. Conclusion

Comparison of field data with the results of simulations carried out with exposed basement rock composition enables to constrain hydrogeological hypotheses.

On the basement slope of La Clapière, geochemical modeling explains sulfate concentration of waters from 0 to 130 mg/l by dissolution of sulfurous minerals which exist in the basement. The high concentrations (600–800 mg/l) cannot be explained by results from simulations. The method then strongly suggests existence of non-exposed rocks hidden under the studied slope (Fig. 2). In the local geological

context, these rocks can only be Triassic gypsum which could correspond to the extension of Cascaï fault under the La Clapière slope.

Also, simulation of water infiltration directly in the basement does not explain the variability of 0–130 mg/l sulfate concentration at springs. The role of superficial formations which cover the basement is displayed under two main aspects. Firstly, these near-surface interfaces, with a different permeability than the basement, increase the transit time of infiltrated waters; and secondly, during water residence in these formations, their concentration is modified. In a basement area such as La Clapière, where residence time of waters in contact with the rock is short (TDS <0.3 g/l), hydrochemical influence of these superficial deposits explains up to 70% of water chemistry at the spring.

A geochemical approach combined with the hydrogeological one shows two main origins of water flowpaths in the La Clapière landslide. At the base of the landslide, groundwaters flow through Triassic deposits pinched along N140°E faults located on the eastern border of La Tinée lineament. At the top and central parts of the landslide, groundwaters directly flow through the fissured basement with different flowpaths depending on the presence of Quaternary deposits, and, consequently slightly different transit times. These differences in the landslide drainage can be correlated with the different mechanical behaviors: high sliding speeds of the top and the medium and slow speeds of the base of the landslide (Follacci, 1999).

References

- Antoine, P., Giraud, A., Evrard, H., Rochet, L., 1994. A huge slope movement at Séchilienne, Isère, France. *Landslide News*, 8, ISSN 0919-5629.
- Bakalowicz, M., 1979. Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification. Thèse de Doctorat de sciences naturelles, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 269pp.
- Blavoux, B., Mudry, J., Puig, J.M., 1992. Rôle du contexte géologique et climatique dans la genèse et le fonctionnement du karst de Vaucluse (Sud-Est de la France). In: Back, W., Paloc, H. (Eds.), *Hydrogeology of Selected Karst Regions*, IAH, International Contributions to Hydrogeology, Vol. 13. Heise, Hannover, pp. 115–131.
- Bogdanoff, S., Ploquin, A., 1980. Les gneiss et migmatites du massif de l'Argentera (Alpes-Maritimes): apport de deux coupes géochimiques. *Bull. Soc. Géol. Fr.* t.XXII (3), 353–358.

- Compagnon, F., 1996. Approche hydrochimique des vitesses de déplacement d'un grand glissement de terrain; La Clapière (Alpes Maritimes). DEA Master Thesis, Université de Nancy, 39pp.
- Compagnon, F., Guglielmi, Y., Mudry, J., Follacci, J.P., Ivaldi, J.P., 1997. Approche chimique et isotopique de l'origine des eaux en transit dans un grand mouvement de terrain: exemple du glissement de La Clapière (Alpes Maritimes). *C. R. Acad. Sci. IIA* 325 (8), 565–570.
- Del Nero, M., 1992. Modélisation thermodynamique et cinétique de la formation des bauxites et des cuirasses ferrugineuses. Thèse Université de Strasbourg, 219pp.
- Destrigneville, C., Schott, J., Caristan, Y., Agrinier, P., 1991. Evidence of an early alteration process driven by magmatic fluid in Mururoa volcano. *Earth Planet. Sci. Lett.* 104, 119–139.
- Deutsch, W.J., 1997. Ground Water Geochemistry. Fundamentals and Applications to Contamination. Environmental Science, Lewis Publishers, New York (221pp.).
- Faure-Muret, A., 1947. Sur des affleurements de trias pincés dans les schistes cristallins de la vallée de la Tinée (Alpes-Maritimes). *C. R. Acad. Sci. Paris* 224, 205–207.
- Follacci, J.P., 1987. Les mouvements du versant de La Clapière à Saint-Étienne-de-Tinée (Alpes Maritimes). *Bull. Liaison Labo. Ponts Chaussées* 150/151, 107–109.
- Follacci, J.P., 1999. Seize ans de surveillance du glissement de La Clapière (Alpes Maritimes). *Bull. Lab. Ponts Chaussées* 220, 35–51.
- Follacci, J.P., Guardia, P., Ivaldi, J.P., 1988. Le glissement de La Clapière (Alpes Maritimes, France) dans son cadre géodynamique. CR Vème Symp. Int. sur les glissements de terrain, Lausanne, Suisse, pp. 1323–1327.
- Guglielmi, Y., Mudry, J., Blavoux, B., 1998. Estimation of the water balance of alluvial aquifers in a high isotopic contrast region: an example from Southeastern France. *J. Hydrol.* 210, 106–115.
- Guy, C., Schott, J., Destrigneville, C., Chiappini, R., 1992. Low-temperature of basalt by interstitial seawater, Mururoa, French Polynesia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 4169–4189.
- Ivaldi, J.P., Guardia, P., Follacci, J.P., Terramorsi, S., 1991. Plis de couverture en échelon et failles de second ordre associés à un décrochement dextre de socle sur le bord nord-ouest de l'Argentera (Alpes-Maritimes, France). *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* 313, 361–368.
- Made, B., Clement, A., Fritz, B., 1990. Modélisation cinétique et thermodynamique de l'altération: le modèle géochimique KINDIS. *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* 310, 31–36.
- Michard, G., 1989. Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. *Coll. Sci. Tech., Publisud (Ed.)*, 357pp.
- Mudry, J., Lastennet, R., Puig, J.M., Blavoux, B., 1994. Use of natural tracing to understand how an aquifer works. Intake area, recharge fluxes, transit—an example from the Ventoux–Vaucluse karst systems (Southeastern France). In: Crampon, N., Bakalowicz, M. (Eds.), *Basic and Applied Hydrogeological Research in French Karstic Areas, COST-65, Montpellier–Millau Workshop, European Commission, Brussels*, pp. 27–35.
- Razafindrakoto, S., 1988. Teneurs en isotopes stables des précipitations et des eaux souterraines et leurs variations en France. Thèse de l'Université d'Avignon et des pays de Vaucluse, Vol. 1, 89pp.; Vol. 2, 350pp.

Hydraulic interactions between fractures and bedding planes in a carbonate aquifer studied by means of experimentally induced water-table fluctuations (Coaraze experimental site, southeastern France)

A. Charmoille · S. Binet · C. Bertrand · Y. Guglielmi · J. Mudry

Abstract In aquifers with variable permeabilities, the water exchanges between high- and low-permeability regions are controlled by the hydraulic head gradient. Past studies have addressed this problem mainly considering steady-state hydraulic conditions. To study such exchanges during water-table fluctuations, a spring in southeastern France was equipped with a water-gate that creates 10-m artificial fluctuations of the water table. The water exchanges are discussed with respect to hydrochemical and pressure measurements in the groundwater. With successive water-table fluctuations the mineralization and pH decrease, but the bicarbonate content increases in response to carbon dioxide dissolution. At this scale of single fractures and surroundings, the hydrochemistry allows water flows from low- or high-permeability discontinuities to be discriminated. During hydraulic head fluctuations, the waters from low- and high-permeability discontinuities become mixed. During water-table rise, the

low-permeability matrix contributed to the refilling of the permeable faults and to the mixing of the waters. Dynamic flows in the opposite direction to the hydraulic gradient can expel mineralized water, pushing it towards permeable discontinuities. This mechanism could be the cause of the peak in the mineralization recorded in some karst springs at the start of flood events.

Keywords Karst · Hydrogeochemistry · Fractured rocks · Hydraulic properties · France · Carbonate rocks · Conceptual models · Hydrochemistry · Unsaturated zone

Introduction

In fractured aquifers that include a low-permeability rock bulk, the main water flow takes place in the network of fractures (Rutqvist 1995). The flow in the fractures is faster than the flow through the rock bulk (Hinds et al. 2003). In such fractured aquifers, the fracturing induces a significant permeability contrast. This characteristic is emphasized in karst systems where some flow paths are extremely developed and form channels or conduits with very high hydraulic conductivities.

Regarding storage capacity, with the use of a four-component mixing model, Lee and Krothe (2003) showed that the total discharge at a spring is a mixture of water from drains, soil, and epikarstic and low-permeability features. Maloszewski et al. (2002) showed that the volume stored in the karst channels is very small (less than 1%), and suggested that porosity measurements in low-permeability rock are needed. All these results highlight the major role of the permeable conduits as the water transfer compartment and the important role of the low-permeability matrix as the water storage compartment in karst aquifer systems (Lee and Krothe 2003).

To predict the spring flow, several authors (Jeannin and Grasso 1995; Guglielmi and Mudry 2001; Martin and Dean 2001) studied the water exchanges between the low-permeability matrix and conduits. They showed a reversible

Received: 13 June 2008 / Accepted: 7 April 2009

© Springer-Verlag 2009

A. Charmoille
INERIS, Parc Technologique ALATA, 60550,
Verneuil-en-Halatte, France

S. Binet (✉)
Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) Université
d'Orléans – CNRS : UMR6113 – Université François
Rabelais – Tours – INSU,
1A, rue de la Férollerie, 45071, Orleans, France
e-mail: stephane.binet@univ-orleans.fr

C. Bertrand · J. Mudry
Laboratoire Chrono-environnement CNRS : UMR6249 – Université
de Franche-Comté,
16 route de Gray, 25030, Besançon, France

Y. Guglielmi
GéoSciences Azur (GA) CNRS : UMR6526 – INSU – IRD :
UR082 – Observatoire de la Côte d'Azur – Université de Nice
Sophia-Antipolis – Université Pierre et Marie Curie - Paris VI,
250 rue A. Einstein, 06560, Valbonne, France

relationship related to hydraulic head gradient: low-permeability matrices discharge water to conduits, and conduits discharge water to low-permeability matrices. These studies were done at the aquifer scale and do not address the water mix during transient hydraulic heads. Thus an experiment was proposed, taking place at a sublocal scale, as defined by Kiraly (1969), Teutsch and Sauter (1991), Sauter (1992) and White (2002) (Fig. 1) to study the water exchanges between drains and low-permeability matrices under transient hydraulic heads.

The purpose of the experiment performed on the natural test site of the Coaraze spring, in the southern Alps, France, is to define the precise relationships between the permeable fractures and low-permeability matrices under experimentally induce water-table fluctuations. The experiment was performed in a fractured carbonate aquifer. At this experimental site, different water-table fluctuations (from 0 to 10 m) are generated with a water-gate that enables the control of outflowing waters. The hydraulic heads in the low- and high-permeability matrix are monitored using pressure measurements, and the exchanges are verified using hydrochemical tracers.

Hydrogeological context

Aquifer geometry

The Coaraze natural laboratory site (Guglielmi and Mudry 2001) is located in the external Alps of southeastern France, about 30 km north of Nice (Fig. 2). This site consists of a small natural reservoir (2 x 15 m) made up of a 15-m-thick pile of fractured Cretaceous limestone, and limited at the bottom and the top by impervious

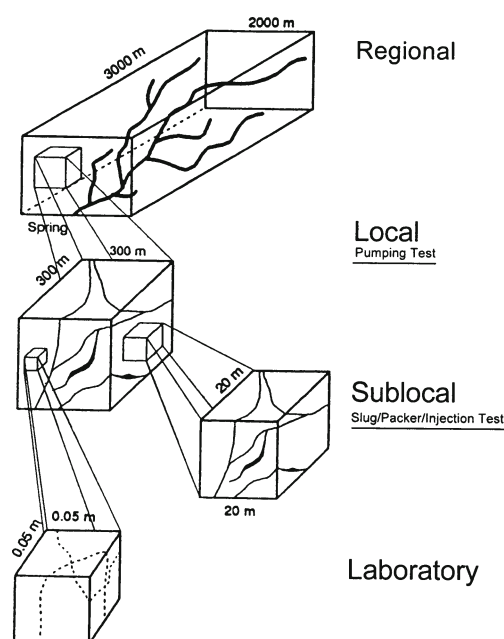


Fig. 1 Scales used in scale-dependant permeability studies in karst aquifers (after Kiraly 1969, White 2002)

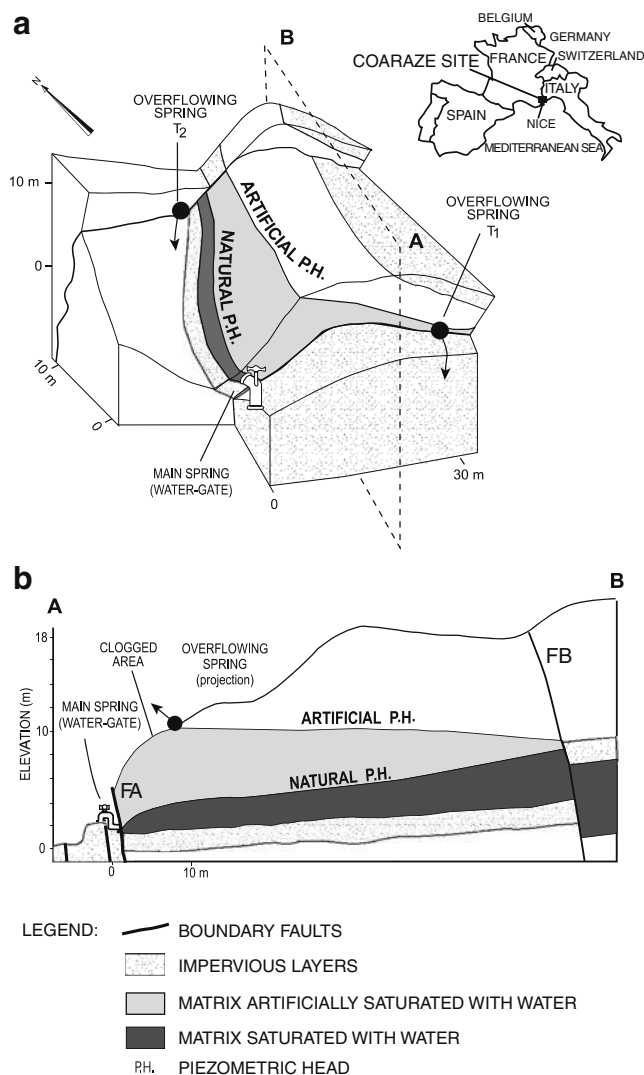


Fig. 2 Hydrogeological context of the Coaraze experimental aquifer: **a** Three-dimensional (3D) view. **b** Longitudinal cross section (after Cappa et al. 2004). Elevation (m) is relative to the main spring elevation

glaucous marl layers (Fig. 2). This small reservoir is fed by water from a fault (see FA in Fig. 1b) which has displaced the impermeable layer of the bottom and connects this small aquifer to the regional aquifer.

A detailed description of the Coaraze aquifer fracture network can be found in Cappa et al. (2004). The fracture network of the rock mass is characterized by 26 faults (with a pluri-decametric spatial extension) that extend over the boundaries of the studied reservoir and that spread into three clusters (Figs. 3a, b):

- 3 faults with a N50/N70 strike, dipping 70–90° SE (F_{11} , F_{12} and F_{13}). These faults have a 2–3 m spacing
- 11 faults with a N120/N140 strike, dipping 75–90° NE (F_1 to F_{10} and F_{14}) and with a 2-m mean spacing
- 12 bedding planes with a N40 strike, dipping 45° SE (S_1 to S_{12}) and with spacings ranging between 0.5 and 1 m.

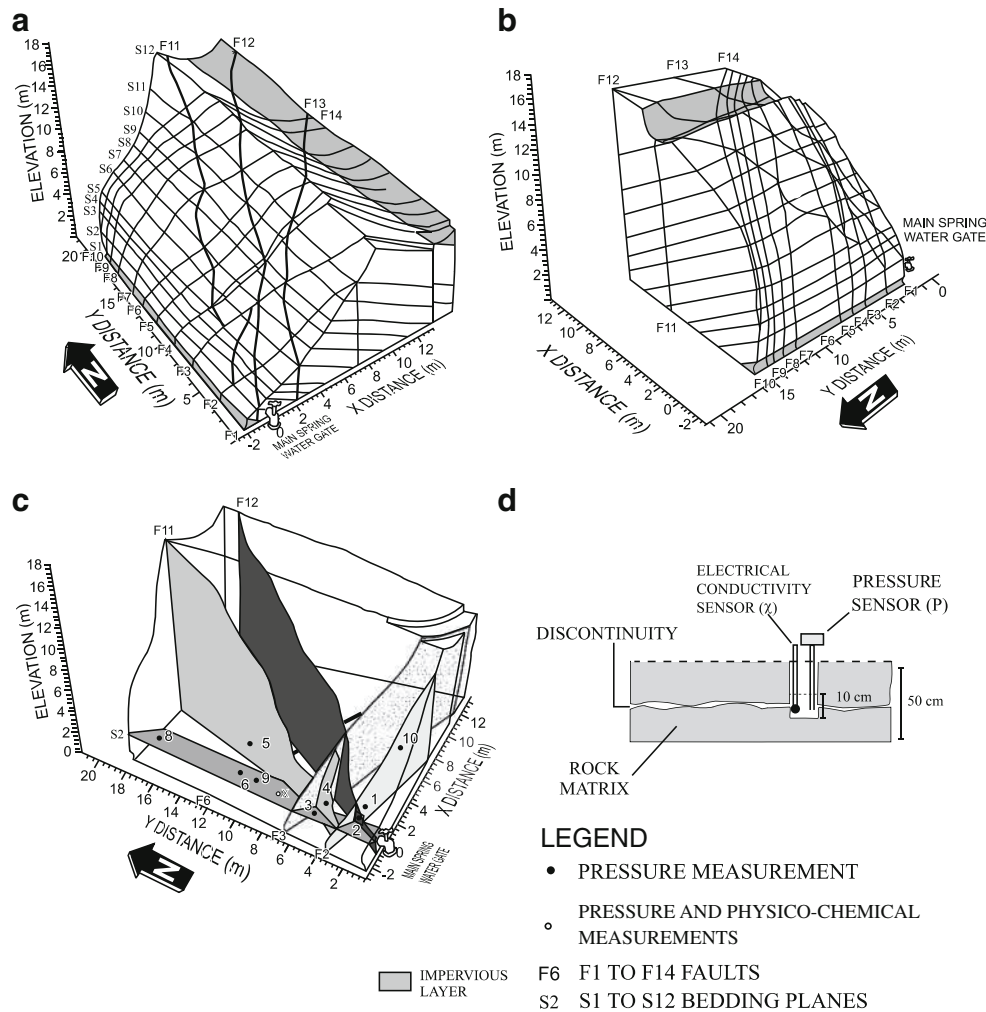


Fig. 3 a–b 3D geometrical model of fractures of the Coaraze aquifer, viewed from two angles. **c** Experimental device. **d** Pressure and physico-chemical measurement device at the single bedding planes scale (after Cappa et al. 2004)

The fractured calcareous rock mass is drained by a main spring (average yearly yield of 12 ls^{-1}) located on a vertical impervious fault between permeable limestones and impervious marls (see FB in Fig. 2b). This fault plays the role of a natural dam for the water that is stored in the reservoir. The spring can be artificially closed with a water-gate; thus the water head in the reservoir is controlled by opening or closing the gate. Thirty meters upstream from the water-gate, water originating from a fault flows continuously into the reservoir. The topographic surface of the massif has been rendered waterproof with concrete to a height of 10 m to prevent water leakages from the aquifer when the water head increases within the rock mass after the closure of the water-gate. When the water-gate is completely closed, the spring no longer discharges, and the interstitial pressure increases and stabilizes up to 10 m above the water-gate. Water stored inside the fractures and bedding planes network saturates a volume of reservoir of about $13,500 \text{ m}^3$. When interstitial pressure stabilizes, two temporary springs (T1 and T2) overflow at the reservoir boundaries (Fig. 2). When the water-gate is opened, water stored in the reservoir flows

out. The hydraulic boundaries of the reservoir are thus well known and can be summarized as follows:

- Four impervious boundaries corresponding to the top and the bottom geologic layers (impervious marls), the downstream fault and the topographic surface covered with concrete
- One permeable boundary corresponding to the upstream fault

Hydraulic characterization of the Coaraze dual-permeability aquifer

Guglielmi and Mudry (2001) and Cappa et al. (2004) studied in detail the hydraulic links between low-permeability bedding planes and permeable fractures in order to decipher the dual-permeability processes in the fractured aquifer. These studies highlighted the storage capacity of low-permeability bedding planes in conjunction with the transport capacity of the permeable fractures.

The following hydraulic characteristics of the Coaraze aquifer were thus described by Cappa et al. (2004):

- Dual-permeability fracture network with highly permeable faults (denoted as F in Fig. 3) extending through the whole aquifer thickness and low-permeability bedding planes (denoted as S in Fig. 3) that consist of a group of 12 discontinuities extending throughout the aquifer thickness
- High connectivity between the faults and bedding planes
- The hydraulic conductivity measured with slug tests and injection tests ranges between 5.7×10^{-5} and $2.3 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ for the fault and between 9.0×10^{-7} and $7.6 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ for the low-permeability bedding planes
- The storativity of major faults represents only 4% of the aquifer total storativity. The remaining 96% correspond to the storage in the bedding planes (Guglielmi and Mudry 2001)

Guglielmi and Mudry (2001) and Cappa et al. (2004) showed a high permeability contrast between the faults and the bedding planes ($K_{\text{faults}} = 100 K_{\text{bedding planes}}$). This means that the reservoir is drained by the faults network. The faults represent hydraulic boundaries for the connected bedding planes, thus it is possible to study in this aquifer the relationship between one fault and the surrounding bedding planes.

Materials and methods

Measurement device

The different clusters of fractures and bedding planes (Figs. 3a, b) are locally monitored by permanent internal gauges installed in 7-cm diameter boreholes (Fig. 3c). At each monitoring point, a chamber was cored to enable hydrostatic pressure monitoring in the fracture (Fig. 3d). The pressure measurements are done by interstitial vibrating-wire pressure gauges with an accuracy of 10 cm. Water pressures are referenced to the same elevation origin which corresponds to that of the main spring (water-gate), and represent the hydraulic head. During the experiments, all the measurements are automatically recorded every minute with a data recording station. Ten pressure measurements are carried out in the reservoir on all sets of fractures and bedding planes.

In addition to this permanent recording device, a sensor-measuring water electrical conductivity and pressure every 30 s was installed in the bedding plane (Fig. 3c): the pressure was measured with a 1-cm accuracy by a capacitive, oil-free ceramic reference-pressure measuring cell; the temperature was recorded with a 0.1°C accuracy by a PT100 sensor; the electrical conductivity was measured with a $0.1 \mu\text{Scm}^{-1}$ accuracy by the WTW-Tetracon 4-electrode system.

The water electrical conductivities recorded automatically in the fault (F3) and in the bedding plane are always validated with manual measurements.

Experimental protocol

Following 1 week of water-gate closing (experiment f_0), the experiments consisted of opening and closing the water-gate in order to induce water-table fluctuations in the massif. Figure 4 shows (projected on the same vertical theoretical cross section) the bedding plane (S_2) and fault plane (F_3), which were tested with the schematic water tables induced during the four experiments (f_1, f_2, f_3, f_4).

The experiment consists of four hydraulic unloadings/loadings, respectively, of 10-min (f_1), 20-min (f_2), 40-min (f_3) and 40-min (f_4) durations. Each saturation stage of the aquifer is preceded by a drainage stage d_1, d_2, d_3 and d_4 with the same duration as the refilling stage. During the water-gate closures, the water was sampled every minute for the first closure (f_1), every 2 min for the second closure (f_2), and every 4 min for the last closure (f_3 and f_4) at the outlet of S_2 (bedding plane) and F_3 (fault plane). The notation $F3(x)$ means that the water was sampled in the fault $F3$ at the x th minutes of the experiment.

During the opening of the water-gate, no sampling was done because the water flow from the discontinuities was null.

Water was sampled along the bedding plane (S_2) and along the fault (F_3) through two sampling pipes that remained opened during all the experiments. Samples for the major ion analysis were preserved in 50-ml high-density polyethylene bottles. Before sampling, each bottle was rinsed three times with the sampled water. When the samples were collected, pH, electrical conductivity, and temperature were measured in the field with a WTW portable pH-conductivity meter that was calibrated before the experiment. For each collection, three different

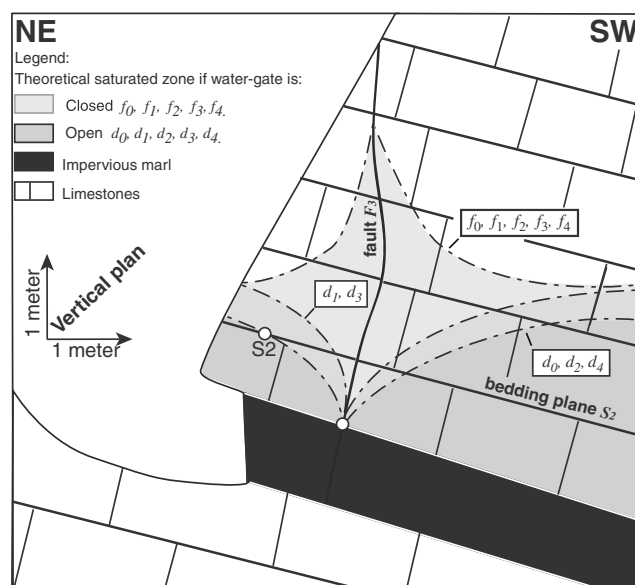


Fig. 4 Theoretical vertical cross section of the reservoir and experimental setting of the experiment. Location of the physico-chemical sampling points in bedding plane S_2 and in permeable fault F_3 . The grey color represents the theoretical saturated zones and the dashed lines represent water tables inferred by variable water-gate opening: during the d_0 and d_2 period, the water-gate is fully open; during d_1 and d_3 , a residual hydraulic head is maintained; during f_0, f_1, f_2, f_3 , and f_4 , the water-gate is closed

samples were taken, one for alkalinity, one for major dissolved cations, and one for major dissolved anions.

Alkalinity and Ca^{2+} were measured within the first 12 h after the campaign by titration with a potentiometric titration workstation (model TitraLab 90®, Radiometer Analytical®); the standard deviation for calcium was given to $\alpha 0.005 \text{ mmolL}^{-1}$ or $\alpha 0.3\%$ and for alkalinity $\alpha 0.007 \text{ mmolL}^{-1}$ or $\alpha 0.28\%$.

The cations K^+ , Na^+ , Mg^{2+} were analyzed with an atomic absorption spectrophotometer (Perkin Elmer 1100 B®). The sensitivity of this instrument for the various cations is as follows: K^+ : $\alpha 0.02 \text{ mmolL}^{-1}$, Mg^{2+} , $\alpha 0.04 \text{ mmolL}^{-1}$, Na^+ : $\alpha 0.005 \text{ mmolL}^{-1}$.

Anions SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^- were analyzed by high-pressure ion chromatography. The chromatograph used was a Dionex DX100® equipped with an automatic sampler. The accuracy is $\alpha 0.2 \text{ mgL}^{-1}$.

The accuracy of the overall analysis was checked for each sample by calculating a charge balance. All the analyses were performed in the Hydrogeology Laboratory of the Department of Geosciences (University of Franche-Comté).

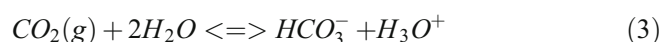
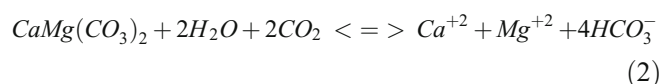
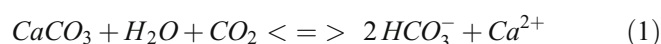
Results and discussion

Relation between hydrochemical measurements and aquifer rocks

The measured concentrations indicate an $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ water type and the time variations of concentrations are (for more than 80%) explained with these three ions (Table 1). During all the experiments, Ca^{2+} concentrations range from 1.70 to 1.82 mmolL^{-1} ($\Delta=0.12$), Mg^{2+} concentrations range from 0.56 to 0.62 mmolL^{-1} ($\Delta=0.06$). HCO_3^- concentrations range from 3.90 to 4.25 mmolL^{-1} ($\Delta=0.35$) and pH range from 7.61 to 7.7. Thus, despite their closeness (4 m) and their high connectivity, water contained in F_3 (high permeability) and S_2 (low permeability) are chemically different, with a

low pH and high bicarbonate content for the bedding plane related to the fault. Table 1 shows that the water from the low-permeability matrix presents higher electrical conductivity values than the water from the fault.

In this carbonate (CaCO_3) and dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) context, one can assess that carbonate and dolomite dissolution/precipitation are the two main factors controlling the water chemistry evolution (White 2002). These dissociation equations are controlled by the CO_2 concentration in water (Buhmann and Dreybrodt 1984, 1985; Dreybrodt et al. 1992; Liu and Dreybrodt 1997; Dreybrodt et al. 1997). These reactions can be described with Eqs. (1), (2), and (3) as follows:



Based on the concentration measurements, the saturation indexes for these three reactions were calculated with the PHREEQC software and its database for equilibrium constant and water activity calculations (Table 1).

At the scale of the three experiments, the waters are close to the equilibrium versus dolomite (saturation index values between -0.01 and 0.1) and slightly oversaturated versus calcite (saturation index values between 0.24 and 0.29). This calculation is coherent with the relative stability of the Ca and Mg measured concentrations. The water is close to equilibrium and no reaction between water and calcite/dolomite minerals is considered in the duration of the experiments.

Table 1 Concentration of ions in water in the fault (F_3) and in the bedding plane (S_2) during the draining refilling experiments, sampled at $t=0, 40, 60, 90$, and 120 min

Units	F_3 (0)	F_3 (40)	F_3 (60)	F_3 (90)	F_3 (120)	S_2 (0)	S_2 (40)	S_2 (90)	
pH		7.70	7.70	7.67	7.70	7.65	7.61	7.61	7.61
Cond (automatic)	μScm^{-1}	441	436	442	436	437	445	456	453
$T_{(w)}$	$^{\circ}\text{C}$	14.10	13.00	13.10	13.00	14.20	13.30	12.20	12.20
Ca^{2+}	mmolL^{-1}	1.70	1.76	1.77	1.76	1.80	1.79	1.82	1.82
Na^+	mmolL^{-1}	0.07	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
K^+	mmolL^{-1}	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
Mg^{2+}	mmolL^{-1}	0.60	0.58	0.58	0.58	0.60	0.62	0.60	0.60
HCO_3^-	mmolL^{-1}	3.90	3.91	3.99	3.91	4.10	4.25	4.16	4.16
F^-	mmolL^{-1}	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
Cl^-	mmolL^{-1}	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.08	0.08
NO_3^-	mmolL^{-1}	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
SO_4^{2-}	mmolL^{-1}	0.29	0.39	0.35	0.39	0.31	0.28	0.37	0.38
SI Calcite		0.27	0.29	0.27	0.29	0.29	0.26	0.25	0.24
SI Dolomite		0.01	0.10	0.01	0.05	0.05	0.04	0.01	-0.01
SI $\text{CO}_2(\text{g})$		-2.37	-2.40	-2.37	-2.40	-2.33	-2.27	-2.28	-2.27
$(\text{Cat}- \text{An})/(\text{Cat}+ \text{An})$	%	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Water chemistry evolution related to water-table fluctuations

Although no water/rock interaction is observed, the electrical conductivities recorded at the outlet of the bedding plane (S_2) and at the outlet of the fault (F_3) display an evolution with the closures/openings of the water-gate (Fig. 5). The conductivity measured in the fault ranged from 436 to 443 μScm^{-1} ; the conductivity measured in the bedding plane ranged from 457 to 439 μScm^{-1} (Fig. 5).

The pH and bicarbonate concentration evolved (Fig. 6) during the experiment. The minimum and maximum values are observed during stabilized low water table. The minimum HCO_3^- values are about 3.9 mmolL^{-1} and 7.7 for the pH in the drained permeable fault (t_0). The maximum values are about 4.25 mmolL^{-1} and 7.61, respectively, and appear to be measured in the bedding plane S_2 after the stabilized drainage stage (S_2 (90)).

CO₂ dissolution in the low-permeability matrix

Water contained in the low-permeability matrix shows low pH and high HCO_3^- values compared to water from the fault. The conductivity increase of 10 μScm^{-1} (Fig. 5) is correlated with a 0.3 mmolL^{-1} HCO_3^- increase and 0.25 pH decrease and may result from the perturbation of the $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ equilibrium.

During the draining stages, if the bedding plane had been dry, the probe would have recorded a null electrical conductivity value. No null values were observed so the bedding plane was never totally dry. In these conditions, where hydraulic head is null, one can assess that the bedding plane is not saturated, which may have enabled the possible arrival of air. In this hypothesis $\text{CO}_{2\text{gas}}$ is

dissolved in $\text{CO}_{2\text{aq}}$, and allows the water to take HCO_3^- ions and protons into solution, according to Eq. (3). Electrical conductivity increase is induced by the HCO_3^- concentration increasing in the bedding plane. The water recorded a new CO_2 stock arrival in the low-permeability matrix (Fig. 8a). As explained by some authors (Dreybrodt and Buhmann 1991; Dreybrodt et al. 1996, Fourar and Bories 1999), this reaction could be very rapid in carbonated aquifers, as a function of hydraulic parameters and physico-chemical parameters. Here, electrical conductivity curves show an increase during draining about 10 min before the stabilization.

Cumulative evolution of water chemistry during successive water-table fluctuations

When the refilling is done, the electrical conductivities, the pH, and the bicarbonates measured in the fault and in the joint are stabilized around an intermediate value (noted P1, P2, P3, and P4 in Fig. 6). The different volumes of water from low- and high-permeability discontinuities become mixed. It appears that the stabilization point of the bicarbonates for the bedding plane and the fault is evolved from f_1 to f_4 so $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ (Fig. 6).

The upward evolution of the stabilization point of the bicarbonates reveals a modification created by the cumulative draining/refilling stages (Fig. 6). This evolution is correlated with a downward evolution of the pH.

This increased cumulative modification may be the result of CO_2 dissolution capacity that increases with the desaturation of the low-permeability matrix created by the successive draining phase. The contrast between water chemistry in low- and high-permeability matrices increases during the experiments.

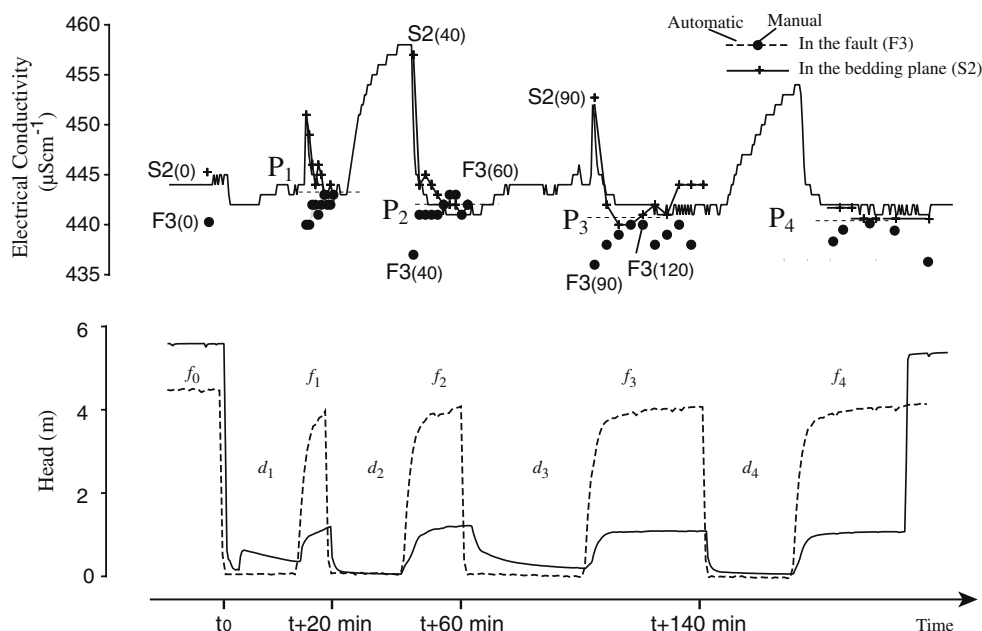


Fig. 5 Hydraulic head evolution through time in S_2 and F_3 and automatic and manual electrical conductivity records through time in S_2 and F_3 during refilling phases f_0, f_1, f_2, f_3, f_4 and draining phase d_1, d_2, d_3, d_4 . P1, P2, P3 and P4 are electrical conductivity stabilization points in the bedding planes and the fault for f_1, f_2, f_3, f_4 respectively. $F_3(x)$ and $S_2(x)$ are the samples taken respectively in the fault and in the bedding plane at the time x (in minutes) from the first opening. These chemical analyses are presented in Table 1

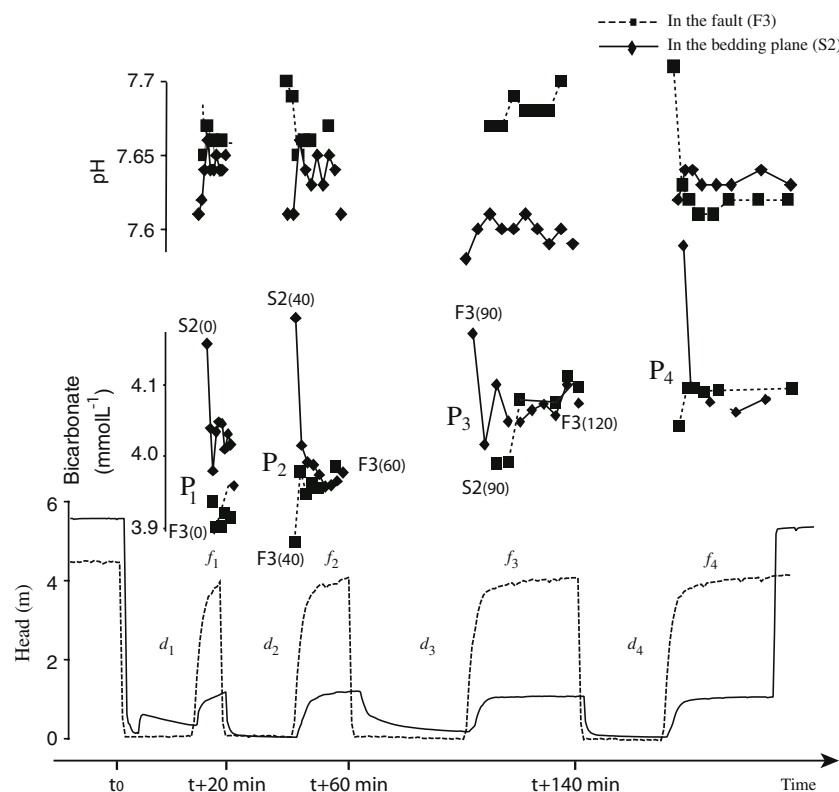


Fig. 6 Hydraulic head, bicarbonate, and pH evolution through time in S_2 and F_3 (see Fig. 5 caption for explanation)

Influence of the saturation state on the bicarbonates acquisition

During draining stages, water sampling is impossible without modification of the head in the low-permeability matrix. However, the no-null and increasing electrical conductivity values (see d_1 , d_2 , d_3 , d_4 in Fig. 5) inform about water chemistry evolution during draining stages. The increase of the bicarbonates concentrations observed between the initial stage before opening $F_{3(60)}$ and the final stage just after the closure $S_{2(90)}$ of the water-gate is an indirect monitoring of bicarbonates acquisition in unsaturated conditions.

Two cases are distinguished, related to the monitored hydraulic heads in the low-permeability matrix. In the first case, the hydraulic head in the bedding plane S_2 equals 0 after a 5-min delay after the water-gate opening d_2 (Fig. 7). An increase of electrical conductivity from $441 \mu\text{Scm}^{-1}$, to reach a stabilization at $459 \mu\text{Scm}^{-1}$ is recorded.

In the second case (d_3), a residual hydraulics head of about 0.2 m is maintained along the bedding plane with the water-gate (Fig. 7). In this case, the water electrical conductivity increases, but to a lesser extent than in the first case, and stabilizes more rapidly at a value of $444 \mu\text{Scm}^{-1}$. The maximum that the electrical conductivity reaches is controlled by residual hydraulic heads in the bedding plane (Fig. 7).

The increase of electrical conductivity during draining stage is attributed to the bicarbonate acquisition induced by the $\text{CO}_2(\text{g})$ dissolution. Thus when the bedding plane recorded a low hydraulic head, the bedding plane was fully unsaturated and the bicarbonates acquisition was at maximum. The residual hydraulic head informs about the

degree of (un)saturation of the bedding plane and controls the amount of dissolved CO_2 .

Differentiation of the water chemistry controlled by permeability

After long (1 week f_0) high water levels in the aquifer, the samples taken show a differentiation of the water chemistry stored in the bedding plane ($S_{2(0)}$) compared to the water sampled in the fault ($F_{3(0)}$) (Table 1). This indicates a renewal of water in the permeable faults, which is more important than in the low-permeability bedding plane. During the 1-week saturation, water contained in the low-permeability matrix remained isolated from the water flowing in the faults (Fig. 8b). The chemistry of the water in $F_{3(0)}$ can be considered as representative of the water from the upstream (Table 1).

After long low-water levels, a chemical differentiation is also observed, with high HCO_3^- and low pH in the bedding plane, illustrated by the difference between the samples $S_{2(40)}$ and $F_{3(40)}$ or $S_{2(90)}$ and $F_{3(90)}$.

The hydrochemical evolution of water along the permeable fault is limited because of the permanent water renewal and because the water keeps its low bicarbonate characteristic. The hydrochemical evolution of water along the bedding plane located in the saturated/unsaturated interface shows an increase in the bicarbonate concentration and a decrease in pH value in less than 10 min. This hydrochemical differentiation can be used as a tracer of exchanges between the fault and the variably saturated low-permeability matrix.

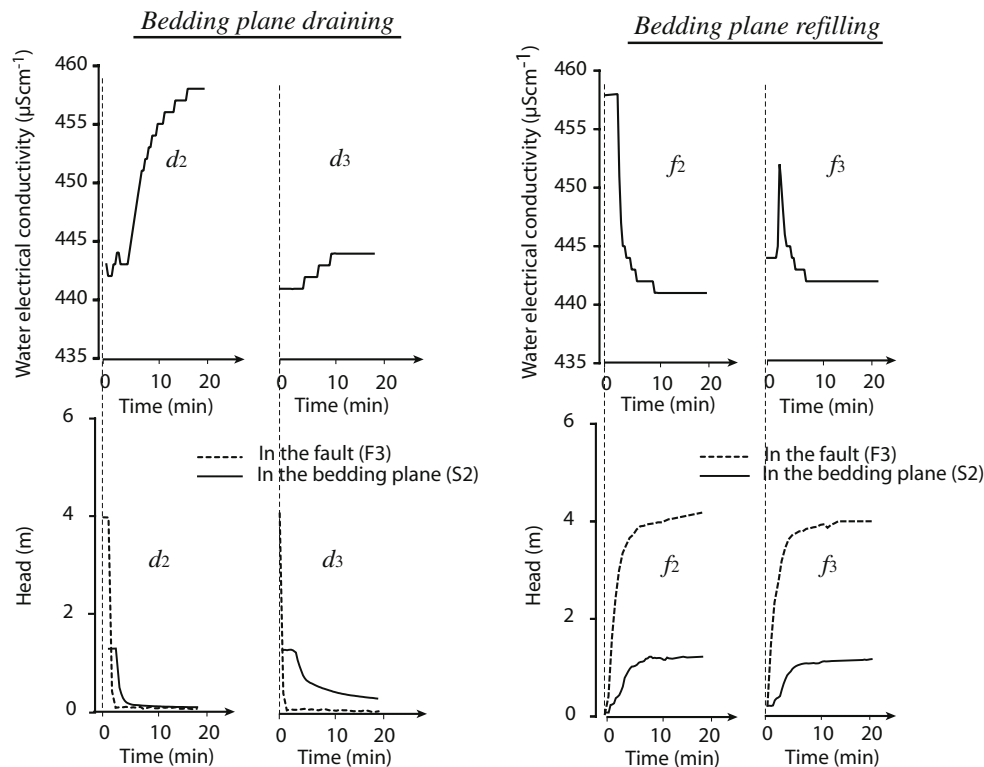


Fig. 7 Water electrical conductivity in S₂ compared to hydraulic head recorded in the bedding plane (S₂) and in the fault (F₃) during aquifer draining *d*₂ and *d*₃ and during aquifer refilling *f*₂ and *f*₃ (automatic conductivity record)

Water mixing induced by hydraulic head gradient increases

The intermediate $441 \mu\text{Scm}^{-1}$ value, and all the P₁, P₂, P₃ and P₄ stabilization points (Figs. 5 and 6) show that water in the unsaturated bedding plane flows towards the fault, and that water from the fault refilled the bedding plane. Waters from the discontinuities of different permeabilities are mixed. The low-permeability matrices contributed to the

refilling of the permeable faults, and to mixing of the waters (Fig. 8c) independently of the regional hydraulic gradient.

During the mixing, electrical conductivities in the bedding plane presented variable responses related to the hydraulic heads:

In the first case, before closure, the hydraulic heads in the fault and in the bedding plane are null (residual hydraulic head is about 0.05 m for *d*₂). When the hydraulic head

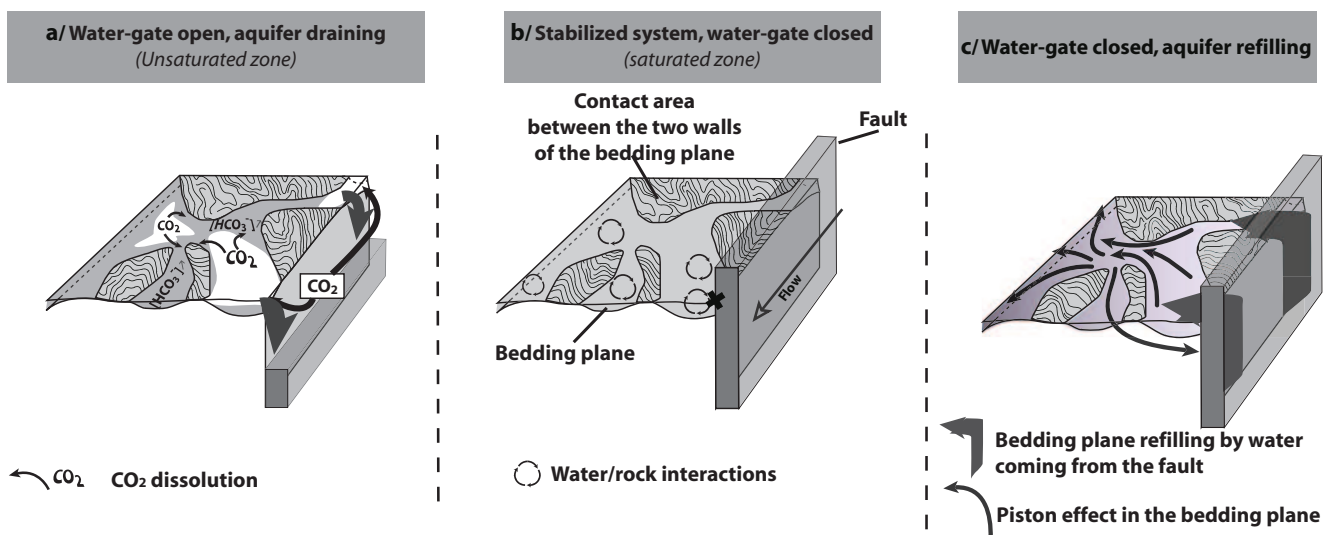


Fig. 8 Conceptual model of hydrochemical mixing and reactions of the couple fault/bedding plan as a function of hydraulic head variations in the Coaraze aquifer, deduced from hydrochemical experiments realized at the metric scale. **a** Hydrochemical evolution of the couple fault/bedding plane during aquifer draining. **b** Hydrochemical evolution of the couple fault/bedding plane during stabilized water-gate closing. **c** Hydrochemical evolution of the couple fault/bedding plane during aquifer refilling

increases in the fault and more slowly in the bedding plane, the conductivity falls immediately, reaches an intermediate value of $441 \mu\text{Scm}^{-1}$ again after 10 min, and remains stable until the next event (Figs. 5 and 7).

In the second case, a residual hydraulic head about 0.2 m is recorded when the water-gate is closed; 2 min after the water-gate closure, a $10\text{-}\mu\text{Scm}^{-1}$ peak is recorded, then the conductivity again reaches $441 \mu\text{Scm}^{-1}$ (for example in the drainage phase d₃). The hydraulic head rise in the fault that bounds the bedding plane induces a dynamic flow in the bedding plane that expels water contained in the bedding plane.

The electrical conductivity peaks (Figs. 5 and 7) are the result of a piston effect induced by a hydraulic head variation that occurs in the low-permeability zones of the aquifer and suggest a heterogeneous bedding plane surface. It can be explained by the roughness of the plane (Halihan et al. 1998; Aydin 2001). This confirms the hydraulic model previously proposed (Guglielmi and Mudry 2001). During an aquifer refilling, the highly conductive faults are refilled partly by water coming from low-permeability matrices with variable flow rates.

Consequences for a better understanding of hydrochemical measurements realized at karst springs draining regional aquifers

During high water-table levels, water contained in the low-permeability matrix is stored. Water that flows in permeable zones is continuously renewed. The chemical evolution of water is limited. If this high water-table stage is interrupted by a low water-table period, hydraulic head in high-permeability faults decreases, but low-permeability media are not directly affected by this hydraulic head decrease. The waters from low-permeability media contribute to the water feeding the permeable fault. This mechanism contributes to the mineralization increase recorded at karst springs during low water levels.

In the unsaturated zone, water is stored in the low-permeability matrix but in less proportion (for the same volume) than in the saturated zone, and the two-phase water/air flow induces a mineralization increase more important than in saturated volumes.

During the subsequent aquifer recharge, water inflow coming from permeable regions will contribute to refilling a part of the low-permeability ones but, at the same time, the low-permeability matrices refill the permeable ones. This mechanism could be the cause of the peak of mineralization increase recorded in some karst springs at the beginning of flood events and could explain the (re) mobilization of pollutants stored in the low-permeability matrices when the water table is rising.

Conclusions

In aquifers with a large range of permeabilities, the water exchanges between high- and low-permeability regions are controlled by hydraulic head gradient. Previous studies

addressed this problem at the scale of large aquifers during steady-state conditions. This work, undertaken at the meso-scale ($10 \times 10 \times 10$ m) in the small Coaraze aquifer, with the help of hydrochemical tracing, allows for the precise characterization of hydraulic relations between low- and high-permeability features of a fractured aquifer, at the scale of a group of discontinuities under experimentally induced water-table fluctuations.

In this carbonate aquifer, no water/rock interactions are identified. However, evolution of the water chemistry is observed in the low-permeability matrices located at the saturated/unsaturated interface. With successive and quick water-table fluctuations, the global mineralization and pH decrease, but the bicarbonate content increases, which is related to gas carbon dioxide dissolution. At the scale of a group of rock discontinuities, a chemical signature in groundwater was identified related to the permeability of the reservoir.

During hydraulic head fluctuations, the different volumes of water from low- and high-permeability discontinuities become mixed. During water-table rises, the low-permeability regions contributed to the refilling of the permeable faults and to the mixing of the waters. At the same time, flows opposite to the hydraulic gradient expelled highly mineralized water towards the spring. This mechanism could be the origin of the peak in mineralization recorded in some karst springs at the start of flood events.

This work highlights the sensitivity of hydrochemistry in characterizing the mixing process, while hydraulic measurements do not provide the same accuracy. These results have a direct application in water management, notably in the knowledge of the mechanisms that control (re)mobilization of pollutants in a fractured aquifer during water-table fluctuations.

Acknowledgements Dr. Mettetal of the DIREN Franche-Comté provided financial support for this study. We thank Hydrogeology Journal's Associate Editor and the two reviewers of this paper.

References

- Aydin A (2001) Fracture void structure: implications for flow transport and deformation. *Environ Geol* 40:672–677
- Buhmann D, Dreybrodt W (1984) The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas *1: 2. Open system. *Chem Geol* 48:189–211
- Buhmann D, Dreybrodt W (1985) The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas *2: 2. Closed system. *Chem Geol* 53:109–124
- Cappa F, Guglielmi Y, Fenart P, Merrien-Soukatchoff V, Thoraval A (2004) Hydromechanical interactions in a fractured carbonate reservoir inferred from hydraulic and mechanical measurements. *Int J Rock Mech Mining Sci*
- Dreybrodt W, Buhmann D (1991) A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion. *Chem Geol* 90:107–122
- Dreybrodt W, Buhmann D, Michaelis J, Uzdowski E (1992) Geochemically controlled calcite precipitation by CO₂ outgassing: field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions. *Chem Geol* 97:285–294
- Dreybrodt W, Lauckner J, Zaihua L, Svensson U, Buhmann D (1996) The kinetics of the reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

- as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$. *Geochim Cosmochim Acta* 60:3375–3381
- Dreybrodt W, Eisenlohr L, Madry B, Ringer S (1997) Precipitation kinetics of calcite in the system $\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$: the conversion to CO_2 by the slow process $\text{H}^++\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ as a rate limiting step. *Geochim Cosmochim Acta* 61:3897–3904
- Fourar M, Bories S (1999) Experimental study of air-water two-phase flow in a fracture network. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy* 327:765–770
- Guglielmi Y, Mudry J (2001) Quantitative measurement of channel-block hydraulic Interaction by experimental saturation of a large, natural, fissured rock mass. *Ground Water* 39(5):696–701
- Halihan T, Wicks CM, Engeln JF (1998) Physical response of a karst drainage basin to flood pulses: example of the Devil's Icebox cave system (Missouri USA). *J Hydrol* 204:24–36
- Hinds JJ, Bodvarsson GS, Nieder-Westermann GH (2003) Conceptual evaluation of the potential role of fractures in unsaturated processes at Yucca Mountain. *J Contam Hydrol* 62-63:111–132
- Jeannin P, Grasso AD (1995) Recharge respective des volumes de roche peu perméable et des conduits karstiques, rôle de l'épikarst [Low permeability rock and karstic drains, the epikarst role]. *Bull d'hydrogéologie* 14:95–111
- Kiraly L (1969) Anisotropie et hétérogénéité de la perméabilité dans les calcaires fissurés [Permeability anisotropy and heterogeneity in fissured limestones]. *Eclogae geologicae Helvetiae* 62:613–619
- Lee ES, Krothe NC (2003) Delineating the karstic flow system in the upper Lost River drainage basin south central Indiana: using sulphate and $\delta^{34}\text{S}$ SO_4 as tracers. *Appl Geochem* 18:145–153
- Liu Z, Dreybrodt W (1997) Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ solutions in turbulent flow: the role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. *Geochim Cosmochim Acta* 61:2879–2889
- Maloszewski P, Stichler W, Zuber A, Rank D (2002) Identifying the flow systems in a karstic-fissured-porous aquifer the Schneecalpe Austria by modelling of environmental ^{18}O and ^3H isotopes. *J Hydrol* 256:48–59
- Martin JB, Dean RW (2001) Exchange of water between conduits and matrix in the Floridian aquifer. *Chem Geol* 179:145–165
- Rutqvist J (1995) Determination of hydraulic normal stiffness of fractures in hard rock from well testing. *Int J Rock Mech Min Sci Geomech Abstr* 32:513–523
- Sauter M (1992) Quantification and forecasting of regional groundwater flow and transport in a karst aquifer (Gallusquelle Malm, SW Germany). *Tubinger Geowissenschaftliche Arbeiten Part C* 13:151
- Teutsch G, Sauter M (1991) Groundwater modeling in karst terranes: scale effects data acquisition and field validation. *Proceedings of the Third Conference on Hydrogeology Ecology Monitoring and Management of Ground Water in Karst Terranes Nashville TN*, pp 17–35
- White WB (2002) Karst hydrology: recent developments and open questions. *Eng Geol* 65:85–105

Variability of the groundwater sulfate concentration in fractured rock slopes: a tool to identify active unstable areas

S. Binet^{1,2,3,5}, L. Spadini², C. Bertrand³, Y. Guglielmi⁴, J. Mudry³, and C. Scavia⁵

¹Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, ISTO, UMR 6113, Université d'Orléans, CNRS/INSU, Université François Rabelais, Tours, Campus Géosciences, 1A, rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France

²Laboratoire de Géophysique interne et tectonophysique, LGIT, UMR 5559, Université Joseph Fourier, CNRS/INSU, Observatoire de Grenoble, BP 53, 38041 Grenoble, France

³Laboratoire de Chrono-Environnement, LCE, UMR 6249, Université de Franche-Comté, CNRS/INSU France

⁴GéoSciences Azur (GA), UMR6526, CNRS/INSU/IRD, UR082, Observatoire de la Côte d'Azur, Université de Nice Sophia-Antipolis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 250 rue A. Einstein, 06560 Valbonne, France

⁵Dipartimento Ingegneria Strutturale e Geotecnica, DIST, Politecnico di Torino, Corso Duca Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy

Received: 29 June 2009 – Published in Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.: 6 August 2009

Revised: 29 October 2009 – Accepted: 7 November 2009 – Published: 8 December 2009

Abstract. Water chemical analysis of 100 springs from the Orco and the Tinée valleys (Western Italy and Southern France) and a 7 year groundwater chemistry monitoring of the 5 main springs were performed. All these springs drain from crystalline rock slopes. Some of these drain from currently active gravitational slope deformations.

All groundwaters flowing through presently unstable slopes show anomalies in the sulfate concentrations compared to stable aquifers. Particularly, an increase of sulfate concentrations was observed repeatedly after each of five consecutive landslides on the La Clapière slope, thus attesting to the mechanical deformations are at the origin of this concentration change. Significant changes in the water chemistry are produced even from slow (mm/year) and low magnitude deformations of the geological settings.

Pyrite nuclei in open fractures were found to be coated by iron oxides. This suggests that the increase of dissolved sulfate relates to oxidative dissolution of Pyrite. Speciation calculations of Pyrite versus Gypsum confirmed that observed changes in the sulfate concentrations is predominantly provided from Pyrite. Calculated amounts of dissolved minerals in the springs water was obtained through inverse modelling of the major ion water analysis data. It is shown that the concentration ratio of calculated dissolved Pyrite versus calculated dissolved gneiss rock allows us to unambiguously

distinguish water from stable and unstable areas. This result opens an interesting perspective for the follow-up of sliding or friction dynamic in landslides or in (a) seismic faults.

1 Introduction

The water in fractured rock is one of the major triggering factors that influence the rock stability (Keefer et al., 1987). The water saturation conditions determines the interstitial pressure. Changing interstitial pressure may cause fracture growth and landslides which, in turn, affect the infiltration conditions and the groundwater pathways (Guglielmi et al., 2005) and this potentially impacts the water transfer time and the water saturation conditions (Bonzanigo et al., 2001). During a deformation event, the combination of all these effects may affect, in turn, the interstitial pressure and, thus, the overall stability of the rock masses (Forlati et al., 2001). Thus, a good hydrogeological knowledge is necessary to realize an accurate stability evaluation.

Because of the variability of crack openings, the transfer time of individual water molecules differ strongly in these fractured areas, dependent on the chosen flow path. The heterogeneity of the fractured rocks and their perpetual displacements makes it difficult to monitor groundwater through installations of automated devices. Such devices are readily broken and/or lost when installed in unstable areas. To overcome these difficulties, hydrogeologists had to transfer



Correspondence to: S. Binet
(stephane.binet@univ-orleans.fr)

specific hydrogeochemical methods from karstic hydrology (Mudry, 1990) to the unstable fractured areas (Vengeon, 1998; Guglielmi et al., 2000; Tullen, 2002) in the aim of characterizing the groundwater flows. The results highlight – pore water pressure triggers the gravitational deformation – induce a motion of the entire rocky slope – a propagation of discontinuities in the rock material (Barla and Chirioti, 1996; Agliardi et al., 2001). It can generate additional cracks (Scavia, 1995) leading to a porosity and permeability changes creating a new water pressure distribution (Binet et al., 2007c).

Thus, in theory this hydro-mechanical deformation phenomenon may generate additional reactive surface areas which, in turn, can change the chemical weathering rate and the groundwater chemistry. The aim of the present study is to characterise the chemical changes of major ions of water flowing through gravitational active faults compared to inactive ones in a similar geological context. The changes in the water chemistry obtained within the framework of a long survey, indicates that sliding velocity and chemical composition are closely related. Unstable areas could be unambiguously determined by an original approach, which is based on the determination of the potentially dissolving minerals in spring water. This result opens interesting perspectives for monitoring the deformations and can provide a tool for the an eventual fracture growth monitoring.

2 Material and methods

2.1 Study sites

“Tinée” (Southern Alps, France) and “Orco” (Rosone slope in the Eastern Alps, Italy) are two Alpine valleys composed of gneiss rocks (Fig. 1). These valleys are characterised by continuous landslide movements (Barla and Chirioti, 1996; Casson et al., 2003), which shaped the landscape from the post-glacial period (Julian and Anthony, 1996). The past and actual landslides in these valleys may mobilize several million cubic metres of rock. Due to the inherent risk, both Italian and French government authorities (Follacci, 1987; Amatruda et al., 2004) monitor the actual active slope deformations. In Fig. 1, the locations and velocities of the actual movements are symbolized by grey surfaces. In these areas, different kinds of deformation were described by Julian and Anthony (1996). Toppling, in the higher part of the slopes (1500–2500 m above-sea-level), where cracks and trenches move typically some mm per year (Fig. 1d). Downhills, velocities of more than one metre per year were recorded in 1997 and 2001 by the French authorities, in the “La Clapière” landslide and about 1 to 10 cm in 2001 in the “Rosone” landslide recorded by Italian authorities. The deformation velocities are recorded using a distancemeter – tachometer, the detection limits are under 1 cm/an. More detailed methodologies of the ground deformation monitorings used

in this paper are described in Follacci (1987) and Amatruda et al. (2004).

The flow and geological conditions are as follows: In the Tinée valley, the rainwater infiltrates through the fractured gneiss rocks at the top of the hillslope around 1500–2000 m above sea level (m a.s.l.) and moves to the valley (1000 m a.s.l.) (Cappa et al., 2004; Binet et al., 2007b). Water flows through the cracks, until it reaches 100 m under the ground surface where it arrives at the saturated zone where it increases the pore pressure and, thus, participates in the landslide triggering (Cappa et al., 2004). Local high permeable Triassic and Jurassic deposits are pinched in gneiss rock (see *T* in the Fig. 1), for example under the foot of the La Clapière landslide (Gunzburger and Laumonier, 2002). Such deposits were observed in the Tinée valley close to the S15 springs and at the top of the Mounier mount (Fig. 1).

In the Orco valley, water flows through a 10 m deep sub-surface aquifer (developed in the weathered gneiss rocks and decompressed cracks of the slope. The groundwater recharge occurs locally in the upper part of the slope by infiltration at about 2500–1900 m a.s.l. In this valley, the groundwater will not be in contact with gypsum-rich Triassic formations. Instead, some of the areas are covered by glacial deposits which may be the principal aquifers for specific sources. The main outflow occurs downhill from the Rosone unstable area (around 1000 m a.s.l.) (Binet et al., 2007a).

2.2 Sampling and analysis of the Alpine crystalline rocks

Our own field trips (Binet et al., 2007a, b), combined with previous investigations (Mazéran and Féraud, 1974; Féraud et al., 1975; Gunzburger and Laumonier, 2002) lead to the establishment of the list of the major rocks and associated minerals determined in the investigated areas (Table 1).

During the field trips, the cracks retained particular attention, especially when sliding patterns of rock were observed inside these fractures. Figure 4a represents an example of fractures (located by a cross in Fig. 1c) dipping West in the slope direction reactivated by gravity deformation. The fractures, dipping East (i.e. perpendicular to the sliding direction), are non-reactivate (Guglielmi et al., 2005). Four Samples from these reactivated and non-reactivated cracks were carefully recovered to preserve the surfaces exposed to air and water. 20 mm-sized particles were analysed with a Jeol 35 CF Scanning electronic microscope. Spot chemical analysis were obtained from a X-ray Fondis microprobe analyser.

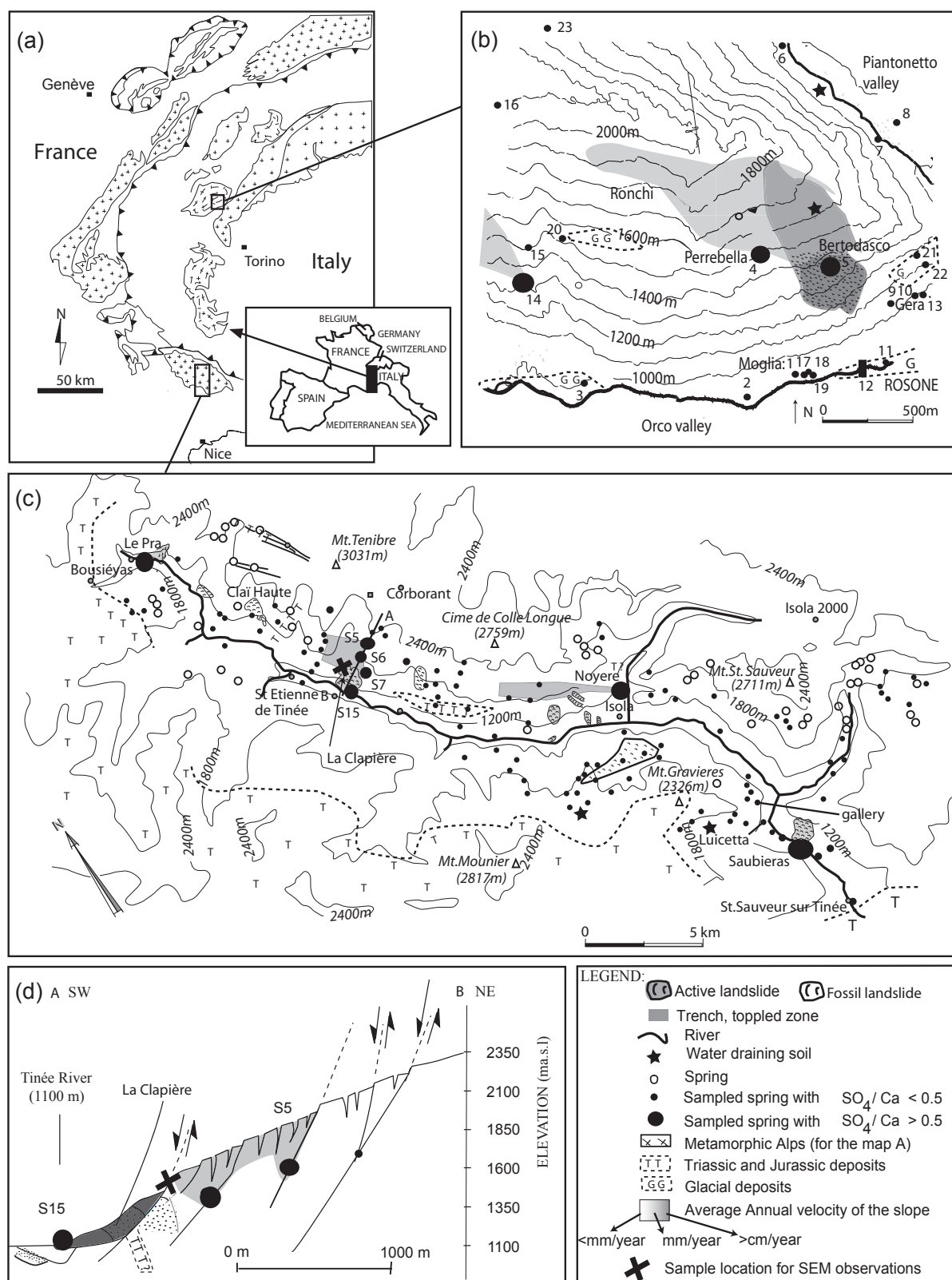


Fig. 1. (a) Structural map of the Alps with detailed map of (b) the Rosone slope (Grande Paradiso) and (c) the Tinée Valley (Mercantour massif) (d) schematic geological cross-section through the "La Clapière" landslide and localization of the monitored springs.

Table 1. Main and secondary minerals observed in the Orco and Tinée valleys. Molar percentage and chemical equations of the dissolution in a gneiss rock media are assessed for the La Clapière slope by Guglielmi et al. (2000). Log (K) values come from wateq4f database (Parkust and Appelo, 2004).

Minerals	% molar	Log (K)	Dissociation equations
Quartz	66	−3.98	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$
Kmica	4.1	11.63	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 9\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+ + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 3\text{Al}(\text{OH})_3$
Phlogopite	3.0	−35.19	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 7\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ + 3\text{Mg}^{+2} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Al}(\text{OH})_3$
Plagioclase solid solution between:			
Albite	/	4.6	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}^+ + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Al}(\text{OH})_3$
Anorthite	/	−9.21	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{+2} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$
Plagioclase An 70	8.0	−9	$\text{Na}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Al}_{1.7}\text{Si}_{2.3}\text{O}_8 + 6.3\text{H}_2\text{O} + 1.7\text{H}^+ \rightleftharpoons .3\text{Na}^+ + .7\text{Ca}^{+2} + 1.7\text{Al}(\text{OH})_3 + 2.3\text{H}_4\text{SiO}_4$
Secondary minerals			
Pyrite	/	−18.48	$\text{FeS}_2 + 3.75\text{O}_2 + 3.5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{SO}_4^{2-}$
Fe oxides	/	4.89	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$
Gibbsite	/	8.11	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$
Gypsum	/	−4.58	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
Halite	/	1.58	$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
Dolomite	/	−16.54	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + 2\text{CO}_3^{2-}$
Calcite	/	−8.48	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$

2.3 Sampling and analysis of the Alpine crystalline basement groundwater

2.3.1 Spatial variability of groundwater chemistry

The water composition of a large number of the Tinée and the Orco valley springs was determined during the low water-level periods (recession stage). In the Tinée valley, 92 springs were analyzed during an intensive campaign in August 2003 (Fig. 1c). On the Orco valley, 22 springs were analyzed in June 2004 (Fig. 1b).

Each sample was classified depending on the geological environment of catchment (soil, gneiss rock, glacial or Triassic deposits in Fig. 1 based on geological map described in Faure-Muret, 1955) and on the stability of the corresponding formations (are some rock deformations known in the catchment or not?). The stable/unstable classification was based on geomorphological observations and on prior slope stability studies performed in these two valleys (Forlati et al., 2001; Julian and Anthony, 1996). The “La Clapière” region and the Rosone slope are known to be a very unstable area. In all these sites, the water flows from soil to the gneiss rock but in different environments of slope stabilities: Unstable for S15 and S5 La Clapière (Tinée) and Bertodosca Rosone (Orco) springs, and stable for Luicetta (Tinée) and Moglia (Orco) springs.

Corresponding sulfate and calcium data of all springs are given in Fig. 3, and Table 2 gives the complete water chemical analysis for the main springs draining through gneiss rock of the two valleys.

2.3.2 Temporal variability of groundwater chemistry

Previous studies pointed to the S15 spring, situated downstream of the landslide, drains the water flowing through this unstable area (Guglielmi et al., 2000, 2002). The water composition and the temporal variability of this spring were consequently studied in the framework of a nine year survey (1995 to 2004). Table 3 presents the complete water chemical analysis of the S15 spring situated at the foot of the landslide for ten dates that characterise the surrounding data, and Fig. 4 represents the sulfate concentrations of the whole survey.

The periods of freshwater intrusion into the S15 aquifer downstream needs to be identified. The presence of groundwater Nitrate levels above the detection limit (>0.001 mmol/L) correlated to meteorological events (snow melting and rainfall), whereas in the recession stages (low water period) showed that nitrate contributions decreased below the detection limit. The recession stages were consequently associated with periods of null nitrate concentration. The sulfate measurements realized during the low water period are plotted in Fig. 4 with a square symbol. Such exhaustive long-time surveys are not available for the other sites.

2.3.3 Analytic protocol

Aqueous K, Na, Ca and Mg concentrations were measured after acidification on a Perkin Elmer A Analyst 100 atomic absorption spectrometer (AAS); SO_4^{2-} , Cl^- and NO_3^- were obtained from High Pressure Ionic Chromatography (HPLC,

Table 2. Spatial variability of water quality recorded on the six major springs from the two studied valleys. S5 refers to the spring of the La Clapière (Tinée) site. Calculated values of the saturation index (SI) and inversed values of the amount of dissolved minerals (positive values means dissolution, negative values means precipitation, inversed O₂ values exceed the saturation limit, this means that the system is open for oxygen).

Spring		S5						Luicetta		Gallery		Bertod.	Moglia	Gera	Soil
Sample ID		S5(1)	S5(2)	S5(3)	S5(4)	S5(5)	S5(6)	L(1)	L(2)	G(1)	G(2)	B(1)	M(1)	Ge(1)	S
Sampling date		12.98	04.99	09.00	06.02	08.03	04.04	05.03	07.04	03.03	04.04	06.04	06.04	06.04	03.03
Aquifer type		Toppling zone						Stable		Stable		Unstable	Stable	Stable	Soil
Location		Tinée valley						Tinée valley		Tinée valley		Rosone			
Measured values															
Velocity	(mm/mo)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	/	/	/	/	10	/	/	/
Rain	(mm/mo)	34	117	97	57	40	72	0	0	0	72	0	0	0	/
Yield	(l/s)	/	0.10	0.10	0.10	0.1	0.15	4.75	4.5	0.05	0.01	2.0	5	0.7	/
Conductivity	(μS/cm)	199	136	229	160	189	158	152	163	400	333	28	60	84	28
Temp	(°C)	8.2	8.0	12.0	10.0	11.3	7.7	9.9	11.9	10.1	11.3	6.1	8.1	7	6.40
pH		7.5	7.1	7.9	8.0	7.5	6.9	8.1	8.0	7.9	8.2	7.7	8.0	8.2	5.50
Eh	(mV/H2)				460		455		460						625
HCO ₃ ⁻	(mmol/L)	1.20	0.90	0.80	0.80	0.84	0.72	1.1	1.08	2.55	2.29	0.20	0.42	0.44	0.10
Cl ⁻	(mmol/L)	0.02	0.02	0.06	0.02	0.08	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.02	0.02	0.15	0.02
SO ₄ ²⁻	(mmol/L)	0.48	0.28	0.53	0.50	0.51	0.38	0.19	0.17	0.79	0.59	0.05	0.06	0.07	0.03
Ca ²⁺	(mmol/L)	0.70	0.51	0.56	0.70	0.78	0.47	0.65	0.62	1.85	1.50	0.06	0.18	0.21	0.03
Mg ²⁺	(mmol/L)	0.18	0.12	0.19	0.12	0.13	0.17	0.09	0.09	0.12	0.12	0.02	0.03	0.05	0.02
Na ⁺	(mmol/L)	0.38	0.21	0.22	0.20	0.29	0.26	0.15	0.11	0.22	0.2	0.07	0.08	0.23	0.02
K ⁺	(mmol/L)	0.04	0.04	0.07	0.04	0.04	0.06	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05	0.03	0.02
NO ₃ ⁻	(mmol/L)	0.006	0.019	0.016	0.006	0.006	0.024	0.006	0.006	0.006	0.015	0.035	0.031	0.019	0.000
SO ₄ /Ca		0.69	0.55	0.94	0.71	0.66	0.81	0.29	0.28	0.43	0.39	0.76	0.33	0.32	0.83
Electrical balance %		0.2	-0.8	3.4	-1.6	-4.9	-2.5	-4.6	-3.3	0.0	0.6	3.3	0.8	-5.1	8.57
Calculated values															
Fe	(mmol/L)	3E-06	4E-06	4E-06	3E-06	3E-06	3E-06	3E-05	4E-06	3E-06	3E-06	1E-06	2E-06	2E-06	4E-4
PCO ₂	(log(atm))	-2.7	-2.4	-3.2	-3.4	-2.8	-2.3	-3.3	-3.3	-2.8	-3.2	-3.5	-3.3	-3.5	-1.80
Eh	(mV/H2)	551	597	460	460	462	457	417	482	542	417	435	478	441	630
SI pyrite		-181	-190	-172	-169	-191	-198	-164	-192	-179	-177	-192	-176	-172	-220
SI gypsum		-2.1	-2.5	-2.2	-2.1	-2.1	-2.4	-2.5	-2.6	-1.6	-1.8	-4.0	-3.5	-3.4	-4.39
SI calcite		-0.9	-1.5	-0.7	-0.5	-0.9	-1.8	-0.3	-0.4	0.3	0.5	-1.9	-1.6	-1.2	-5.60
Inversed values															
Pyrite	(mmol/L)	0.25	0.12	0.25	0.24	0.24	0.18	0.08	0.08	0.38	0.29	0.013	0.01	0.02	Input data for calculation
Plagioclase	(mmol/L)	1.01	0.63	0.69	0.74	0.6	0.67	0.6	0.61	2.7	2.25	0.95	0.18	0.52	
Phlogopite + Kmica	(mmol/L)	0.04	0.02	0.06	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	
Calcite	(mmol/L)	/	/	/	/	/	/	/	/	-0.7	-1.05	/	/	/	
Gibbsite	(mmol/L)	-1.76	-1.10	-1.20	-1.52	-1.5	-1.2	-1.18	-1.2	-5.3	-5.26	-0.12	-0.32	-0.89	
Fe(OH) _{3(a)}	(mmol/L)	-0.25	-0.12	-0.20	-0.23	-0.2	-0.19	-0.08	-0.1	-0.4	-0.29	-0.01	0	-0.02	
O _{2(g)}	(mmol/L)	0.97	0.46	0.78	0.88	0.88	0.72	0.31	0.3	1.43	1.07	0.03	0.05	0.05	
CO _{2(g)}	(mmol/L)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Gneiss = ΣPlag. + Phlo.		1.05	0.65	0.75	0.77	0.63	0.71	0.62	0.63	2.73	2.28	0.96	0.19	0.53	
Py/Gneiss	(mmol/L)	0.24	0.18	0.33	0.31	0.38	0.254	0.129	0.13	0.14	0.13	0.01354	0.0526	0.038	

Dionex DX 100) measurements, the alkalinity (HCO₃⁻ concentration) was obtained using standard titrimetric methods. Detection limits are 0.005 and 0.002 mmol/L for AAS and HPLC tools and the precisions are 5%±1% for AAS, HPLC and alkalinity.

3 Results: field measurements of water quality and correlation with unstabilities

3.1 Analysis of in situ gneiss matrix and fractures walls

Gneiss rock is the dominant rock found in both valleys. The mineralogical composition, of Tinée gneiss rock was previously determined by Mazeran and Féraud (1974) and Féraud (1975): 66% quartz, 3% Biotite, 4% Kmica,

8% Plagioclase solid solution with 70% of Anorthite and 30% of Albite. The global mineralogical composition of the Rosone gneiss rock described in Amatruda et al. (2004) appears to be similar to the Tinée gneiss rock.

Inside cracks, secondary minerals such as pyrite, calcite and amorphous Ferric oxides were found beneath the essential primary minerals forming the gneiss rock found everywhere else.

The microprobe analysis confirmed the presence of S in active fractures, and the presence of Fe and O beneath the usual Si, Al, O, Na, Mg, K, Ca gneiss rock constituting elements composition. Image analysis revealed that the corresponding sulfur (Fig. 2b) and Fe oxide minerals (Fig. 2b), of active and inactive fractures, are localized.

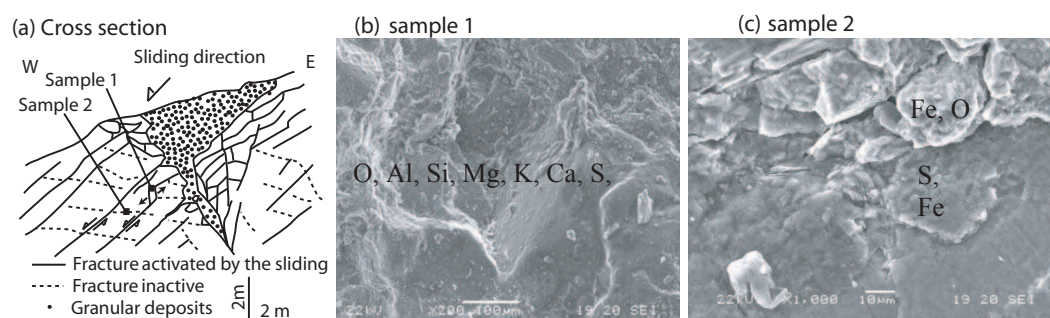


Fig. 2. Localization and observations of fracture walls: **(a)** Localization of fractures in a cross-section with sliding displacements along fracture dipping towards West **(b)** electronic microscope and micro-probe results in an active (dipping west, sample 1) fracture and **(c)** in an inactive (dipping Est, sample 2) fracture covered with a thin ferric layer.

3.2 Water chemistry composition

3.2.1 Dependent on geological formations

The water (four samples) from the soil has a 580–650 mV/H₂ redox value and the bicarbonate concentration is 0.1 mmol/L \pm 0.01. The calculated log of the CO₂ pressures ranges from –1.7 to –1.9. Average values are presented in Table 2.

The water from gneiss rock (quartz, biotite, Kmica, plagioclase and pyrite) is characterised by low Mg²⁺ concentrations, (0.02 to 0.18 mmol/L) low electric conductivity (<500 μ S/cm), and strongly variable SO₄^{2–} concentrations (0.03 to 0.79 mmol/L, Table 2).

The water collected from downstream Triassic-Jurassic formations is characterised by high SO₄^{2–} concentration (>1 mmol/L, “Mont Mounier” downhill springs and S15, Fig. 3a insert), high electrical conductivities (>500 μ Siemens/cm) and high Mg²⁺ concentrations (>1.5 mmol/L). This suggests the dissolution of Ca-Mg-SO₄ gypsum dolomite Triassic formations (Fig. 1). This applied, for example, to the S15 spring (Table 3). This variability was already described in a previous study (Guglielmi et al., 2000; Binet et al., 2007b). Such water interacted supposedly with limestones, gypsum and pyrite.

Figure 3 presents the SO₄ versus Ca concentration ratios of the Tinée (Fig. 3a) and the Rosone slope (Fig. 3b) springs. The data presented are dependent on geological and geomorphological conditions. In both valleys, the water from gneiss rock type are characterised by a constant SO₄/Ca ratio of 0.2–0.3. Triassic rock presents a ratio of 1, but with an offset of around 0.8 mmol/L of calcium for 0 mmol/L of sulfate. Water flowing through Triassic rocks is, thus, characterised by a ratio of 1 with high concentrations in calcium and sulfate. A ratio smaller than 0.1 corresponds to the glacial deposit types, which was only observed in the Rosone slope.

3.2.2 Dependent on stable/unstable zones

In the Tinée valley, the “La Clapière” (S15, S5, S6), “Noyere”, “Pra” and “Saubieras” springs drain from currently unstable areas (displacements of >1 mm/year, gray shaded in Fig. 1). The three Rosone slope springs, 14, Bertodasco 5 and Perrebelli 4, are known to be located in the moving zone (Fig. 1b, (Amatruda et al., 2004)). The SO₄/Ca concentration ratios of all these waters from unstable slopes are higher than 0.5 (big circles in Fig. 1), contrary to all water from stable zones (Fig. 3). This single parameter allows the discrimination of moving versus non-moving zones. This means that the ground movements correlates with excess sulfate concentrations in the water compared to calcium.

3.2.3 Dependent on landslide motion

The S15 spring is characterised by a particularly high SO₄ concentration during the recession stage. The long observation period of the S15 spring (Fig. 4) shows that the sulfate changes with time and relates to the landslide acceleration (strong accelerations are grey shaded in Fig. 4). Thus, in 4/1996, a 8.5 mmol/L concentration (see S15(0) in Table 3) after an high acceleration is observed. It then decreases to 7.9 in the low movement period until 12/1996. Similarly in 1999, after a relatively long low movement period (concentration at 6.2 mmol/L in S15 (1 and 2) in May 1999), the concentrations increased to 7 in December 1999. Two short increases of the concentrations from 6.8 to 8.8 and to 6 to 6.5 mmol/L is also observed in 2000. The 02/2001 acceleration of the landslide is correlated with 7.4 sulfate concentration (S15(4)). Then an overall decrease from 2002 (see S15 (7, 8 and 9)). These movements correlate qualitatively and positively to the landslide acceleration. Note that the S15(5) analysis is an example of a no null nitrate value. The water is influenced by fresh water intrusion.

Table 3. Temporal variability of water quality recorded on the S15 springs draining the la Clapière landslide. Calculated values of the saturation index (SI) and inversed values of the amount of dissolved minerals (positive values means dissolution, negative values means precipitation, inversed O₂ values exceed the saturation limit, this means that the system is open for oxygen).

Spring		S15									
Sample ID		S15(0)	S15(1)	S15(2)	S15(3)	S15(4)	S15(5)	S15(6)	S15(7)	S15(8)	S15(9)
Sampling date		04.96	12.98	05.99	07.00	02.01	04.01	11.01	06.02	09.03	04.04
Aquifer type		Moving zone: La Clapière landslide									
Measured values											
Velocity	(mm/mo)	1500	36	23	66	1437	1241	35	8	22	21
Rain	(mm/mo)	/	34	90	158	106	31	24	57	71	72
Yield	(l/s)	0.20	0.15	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.12
Conductivity	(μ S/cm)	1496	1440	1404	1331	1518	902	1523	1508	1519	1198
Temp	(°C)	11.3	8.2	16.6	20.0	9.7	9.4	9.6	12.1	12.4	9.7
pH		7.2	8.0	7.9	74	81	7.5	8.0	7.7	7.9	8.2
Eh	(mV/H2)								515		453
HCO ₃ [−]	(mmol/L)	2.88	3.64	3.00	1.50	1.72	1.25	3.68	3.72	3.68	2.00
Cl [−]	(mmol/L)	0.09	0.17	0.15	0.13	0.13	0.20	0.12	0.18	0.10	0.13
SO ₄ ^{2−}	(mmol/L)	8.55	6.76	6.24	6.33	7.45	6.34	7.33	7.92	6.27	6.11
Ca ²⁺	(mmol/L)	4.50	5.75	5.95	4.65	6.12	4.42	5.85	6.35	4.50	4.50
Mg ²⁺	(mmol/L)	4.46	2.23	1.98	2.14	2.29	1.98	2.35	2.52	3.22	1.95
Na ⁺	(mmol/L)	0.72	0.99	0.70	0.86	0.81	0.71	0.84	0.84	0.74	0.94
K ⁺	(mmol/L)	0.15	0.15	0.15	0.19	0.22	0.11	0.22	0.19	0.12	0.23
NO ₃ [−]	(mmol/L)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.013	0.011	0.005
SO ₄ /Ca		1.9	1.2	1.1	1.4	1.2	1.4	1.3	1.3	1.4	1.4
Electrical balance %		3.3	0.7	−3.3	−1.2	−3.2	1.8	2.8	2.6	0.0	1.0
Calculated values											
Fe	(mmol/L)	2E-6	2E-06	8E-06	2E-05	3E-06	4E-06	3E-06	4E-06	4E-06	3E-06
PCO ₂	(log(atm))	−3.36	−2.75	−2.58	−2.51	−3.22	−2.91	−3.13	−2.50	−3.35	−3.29
Eh	(mV/H2)	550	457	552	562	542	566	479	513	525	412
SI pyrite		−181	−184	−192	−185	−168	−188	−176	−179	−179	−161
SI gypsum		−0.50	−0.49	−0.59	−0.61	−0.49	−0.64	−0.52	−0.48	−0.84	−0.65
SI calcite		0.30	0.77	0.82	−0.10	0.57	−0.55	0.44	0.58	0.53	0.55
Inversed values											
Pyrite	(mmol/L)	1.57	0.66	1.28	1.27	1.23	1.66	1.80	1.73	1.53	1.50
Gypsum	(mmol/L)	4.27	5.73	3.97	3.93	5.33	3.05	3.33	4.03	3.17	2.95
Plagioclase = An70.	(mmol/L)	2.10	2.69	1.83	2.43	2.27	1.7	2.4	2.2	2.13	2.7
Phlogopite + Kmica	(mmol/L)	0.13	0.13	0.13	0.17	0.2	0.72	0.2	0.17	0.1	0.21
Dolomite	(mmol/L)	4.00	1.7	1.57	1.62	1.67	0.13	1.73	1.99	2.91	1.31
Calcite	(mmol/L)	−0.9	−2.96	−1.15	−2.66	−2.69	0	−0.81	−1.16	−3.13	−1.7
Gibbsite	(mmol/L)	−3.72	−4.69	−3.25	−4.31	−4.05	−3.84	−4.28	−3.91	−3.73	−4.8
Fe(OH) ₃ (a)	(mmol/L)	−1.51	−1.83	−1.28	−1.27	−1.23	−1.66	−1.8	−1.73	−1.53	−1.49
O ₂ (g)	(mmol/L)	5.62	2.49	4.78	4.77	4.62	6.23	6.75	6.5	5.74	5.62
CO ₂ (g)	(mmol/L)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Gneiss = Σ Pla. + Phlo.	(mmol/L)	2.13	2.82	1.96	2.6	2.47	2.39	2.6	2.37	2.23	2.91
Py/Gneiss	(mmol/L)	0.7371	0.234	0.6531	0.4885	0.498	0.6946	0.6923	0.73	0.6861	0.5151

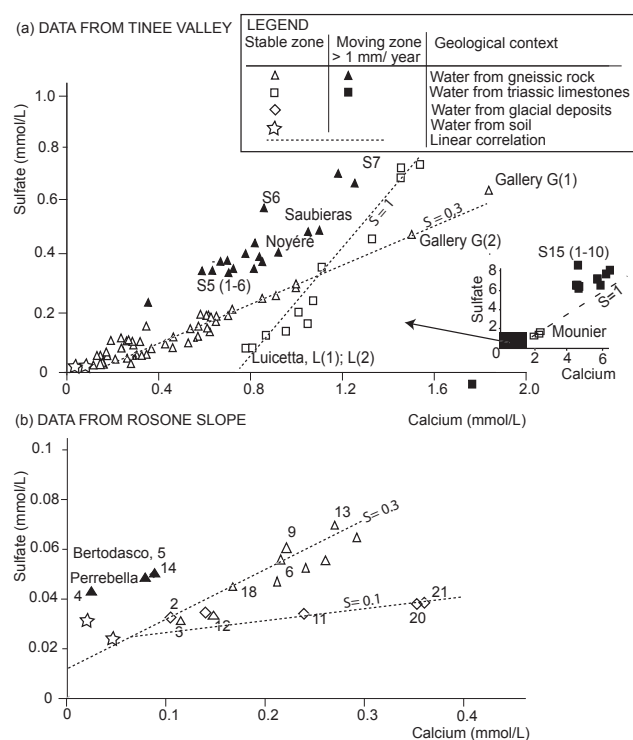


Fig. 3. Spatial variability of solute concentration measured in the springs of gneiss rock aquifers: **(a)** in the Tinée valley (S15 is in an insert) and **(b)** in the Rosone slope. The symbol form is related to the geological context, the black symbols are related to spring draining a unstable slope.

4 Modelling of water rock interaction

4.1 Modelling working assumptions

Speciation modelling of the rock-water interactions were performed with the PHREEQC code and the integrated wateq4f database (Parkust and Appelo, 2004). The model gneiss rock compositions is based on referenced analysis (see previous section), except that Biotite was replaced by Phlogopite, i.e. the end member of the Phlogopite – Siderophyllite solid-solution system, as solubility data for the latter compound was not available.

The soil water is considered representing the initial chemical composition of the flowing groundwater (Guglielmi et al., 2002). The mean bicarbonate concentrations of the four samples is $0.1 \text{ mmol/L} \pm 0.1$ (analysis Soil in Table 2), the pH is 5.5 ± 0.5 . In these steep slopes, the soil is poorly developed and soil water represents the initial chemical composition of the flowing groundwater (Guglielmi et al., 2002). Once infiltrated into the deeper fractures, the organic matter is considered entirely degraded and/or outfiltered and not being further supplied. This modelling hypothesis is supported by the oxygenated conditions found in all spring waters (Table 2, Eh data).

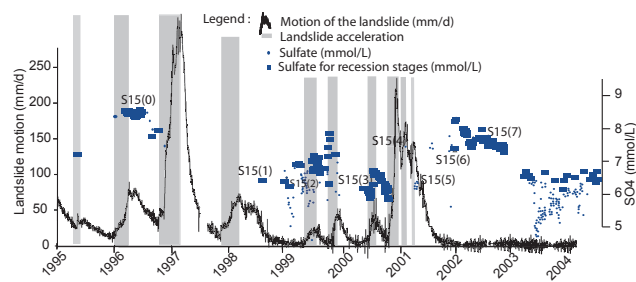


Fig. 4. Temporal evolution of the sulfate concentration measured in a spring draining from an active unstable area (La Clapière landslide). The circles present the whole measurement. The squares present the measurements realized when nitrate concentration is null (recession stage). The sulfates, changed during the recession stage, are related with the landslide velocity (strong accelerations are grey shaded). Sulfate concentration of year 1998 are not exploitable. The S15(1, 2, ...) annotations, refer to complete analysis of the S15 trough time, presented in the Table 3.

In such a system, the gneiss rock dissolution becomes the dominant process. The pH will gradually increase when the primary minerals consume H^+ ions. The increasing pH leads finally to precipitation of insoluble mineral phases, and especially the precipitation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$. It can be deduced from Table 1 that seven, two, or respectively one H^+ moles are consumed when dissolving one molecular unit of phlogopite, anorthite and albite or Kmica (in considering that Silica is released as silicic acid $\text{Si}(\text{OH})_4$, and Al as $\text{Al}(\text{OH})_3$).

This basis of the hypothesis is inferred from the experimental data set, as all spring water have higher pH and higher ion concentrations than the soil water. In concordance to field observations (Fig. 2), Fe-oxide and Al-oxide precipitation will occur. To note that the few OH^- ions bound to dissolved $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ and $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ species are not significant compared to the mass of dissolved OH^- ions.

The increase in pH will also lead to a decrease of the PCO_2 through the transformation of dissolved CO_2 into HCO_3^- . This mechanism, associated with Ca from the dissolution of primary minerals, may lead to calcite precipitation. Table 2 shows that 2 of the 13 reported springs have calcite saturation index ≥ 0.5 . The observed calcite in fractures and the other study on hydrochemistry of gneiss rock (Appello and Postma, 1996) indicates that calcite precipitation occurs in these systems and calcite was added as an equilibrium phase in the model.

The presence of pyrite, attested from field observations, is considered to be a source of Fe ions. The oxidation to sulfate and Fe^{+3} , with the associated precipitation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ is a strongly proton-producing process (Eq. 1)



Finally, the presence of Gypsum is also attested in the Triassic deposits. Gypsum is add in the model only for S15 presented in Table 3. This mineral increases $[\text{SO}_4^{2-}]$ and

increases the saturation index of calcite, i.e. promotes its precipitation. Concerning pH, the dissolution of the primary minerals increases pH, whereas precipitation of calcite (through deprotonation of HCO_3^- ions), Oxidation of pyrite and precipitation of iron oxides decreases the pH. Dissolution of gypsum has no direct effect on pH.

The source and sink terms of individual ions can be outlined as follows: SO_4^{2-} is provided from pyrite and gypsum. silica, Al and OH^- are finally released from all primary minerals. On the side of precipitation, calcite binds excess Ca and alkalinity, Fe precipitates as $\text{Fe}(\text{OH})_3$, and Al precipitates as $\text{Al}(\text{OH})_3$. As silica gel and amorphous phases saturation index are negatives, and as quartz and phlogopite have low kinetics of precipitation, these minerals can be oversaturated.

4.2 Inverse modelling

Dissolved ions in spring water are considered originating from rocks and gases. The necessary quantities of minerals and gases to be dissolved in the soil water to obtain the spring water composition, were obtained from inverse modelling with PHREEQC, by specifying the measured concentration of major ions (Ca, Mg, K, Na, SO_4 , Cl, NO_3 , alkalinity), pH, temperature (fixed to 8°C for all conditions) of both, the soil and the target spring water. The minerals considered for dissolution in the water are halite (for Cl), quartz, plagioclase, phlogopite, Kmica and pyrite. Minerals considered potentially precipitating dependent on the calculated saturation index were calcite, dolomite, ferrihydrite, gibbsite. The model considers CO_2 and O_2 as two dissolved phases. The calculated amount of consumed gas will open the discussion about open/close reservoir conditions. The proton balances are involved in these calculations. The calculations are applied to the 6 major springs (13 samples) draining gneiss fractures from the two study valleys (Table 2). The uncertainty on the calculated ionic balance, is fixed to 15% because the model is a simplification using only 5 minerals to describe the gneiss rock.

For the S15 spring (10 samples; approximately one per year) the same minerals list are considered, adding dolomite, and gypsum. The modelled amounts of gas and mineral dissolved needed to reproduce the spring water compositions are reported in Table 3.

The system is considered at the equilibrium, however, the spring water composition is controlled by a continuous dissolution process. The equilibrium model results represents a momentum analysis of kinetically driven reaction during the transfer of water in the subsurface, which did not arrive at its end.

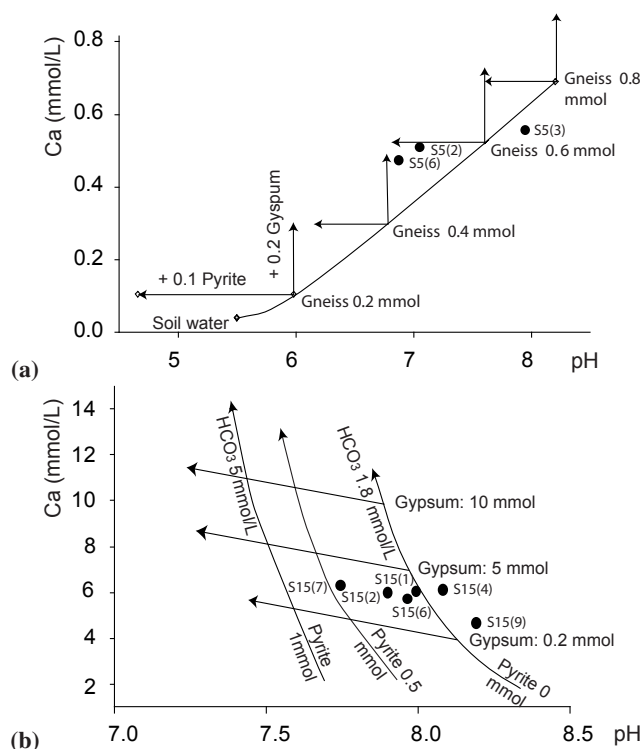


Fig. 5. Calculated evolution of pH and calcium content related to a 0.2 mmol/L sulfate increase in water flowing in gneiss rock and comparison with field measurements. **(a)** evolution in pH and Ca^{2+} for dissolving gneiss rock (continuously increasing basis curve starting from the soil water), with or without contributions from pyrite and gypsum in calcite undersaturation conditions. Sulfate increases are induced from either a 0.1 mmol of pyrite, either a 0.2 mmol/L of gypsum dissolution, in a Phlogopite + Plagioclase contents fixed to 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mmol/L, in an undersaturated water in respect to calcite. The model is confronted to S5 springs measurements dissolving approximately 0.6 mmol/L of gneiss rock, presented in Table 2. **(b)** sulfate increases are induced from either a 0.1 mmol of pyrite dissolution in gneiss rock, either a 2 mmol/L of gypsum dissolution in gneiss rock buffered context (fixed alkalinity = 1 mmol/L, phlogopite + Kmica + albite + anorthite content = 0.2 mmol/L) in saturated water in respect to calcite. The model is confronted with S15 spring measurements presented in Table 3.

4.3 Dominant processes controlling the water quality

4.3.1 Origin of sulfates in silicate system water deduced from pH buffering processes

Figure 5a shows the results of a direct model used to discuss the inverse modelling. The evolution in pH and Ca^{2+} for variable amounts of dissolved gneiss rock (continuously increasing basis curve starting from the soil water), with or without contributions from dissolved pyrite and gypsum in calcite undersaturation conditions. Sulfate increases are induced from either a 0.1 mmol/L of pyrite,

or from a 0.2 mmol/L of gypsum dissolution, in a Phlogopite + Kmica + plagioclase contents, respectively, fixed to 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mmol/L. The dissolution of equivalent amounts of sulfate from pyrite or gypsum results in a decrease of pH (in the case of pyrite) or in an increase of $[\text{Ca}^{2+}]$ (in the case of Gypsum). These different effects allow us to determine the origin of sulfate (pyrite versus gypsum) in the S5 spring. The inversed modelling suggests that S5(2), S5(3) and S5(6) dissolve 0.6 mmol/L of gneiss rock (Table 2). These data plotted in Fig. 5a shows that for fixed amounts of dissolved gneiss rock the spring water pH decreases with time but not $[\text{Ca}^{2+}]$; more precisely between 0.1 and 0.8 mmol/L of pyrite needs to be dissolved, versus less than 0.1 mmol/L of Gypsum. The observed changes through time in sulfate concentration (S5(2), S5(3) and S5(6)) plotted in Fig. 5 indicate that the sulfate essentially changes originates from pyrite.

The interference between gypsum and pyrite, in calcite saturated conditions observed in the S15 spring, are more complex (Fig. 5b). Dissolved Ca^{2+} will partly contribute to increase $[\text{Ca}^{2+}]$, and partly precipitate as calcite, decreasing by the way the alkalinity and the pH (through deprotonation of precipitating HCO_3^- ions). In Fig. 5b, Gypsum dissolution curves are thus no longer vertical. Concerning pyrite, the protons released (Eq. 1) will (as for Gypsum) displace the saturation pH of calcite to lower pH values, which means dissolution of calcite. In this case, both $[\text{Ca}^{2+}]$ and alkalinity increase, different to Gypsum dissolution. Parts of the protons contribute to lower the pH, and parts contribute to protonate the CO_3^{2-} ions released to the solution from calcite. Thus, pyrite dissolution curves in Fig. 5b have also a negative slope. The S15 spring, saturated with respect to calcite, flows through gypsum and calcite. The sulfate content is very high (8 mmol/L). The pH versus Ca plot of the S15 time series (Fig. 5b) shows that 2 to 5 mmol of Gypsum and 0 to 0.5 mmol/L of pyrite contributed to the sulfate measured in the spring. This shows that Gypsum dominantly contributed to the sulfate composition in this case, but pyrite is necessary to explain the recorded time evolution.

4.3.2 O_2 and CO_2 conditions, and implications for open/closed model assumption

In the model, the introduced pyrite is entirely oxidized, as an excess oxygen concentration is introduced. This ensures that oxygenated conditions prevail at the spring outlet as experimentally determined (Table 2 and 3). A priori this introduced “reactive pyrite” represents only a minor fraction of the FeS minerals existing in the field. Potentially, much more pyrite may be really present, but associated with an insufficient contact time with water and/or surface area. The very low saturation index of the pyrite (from -160 to -200) for a redox reaction confirm that pyrite is controlled by kinetics processes (Stefansson et al., 2005).

Following the pyrite oxidation (Eq. 1), 3.75 oxygen atoms are needed to oxidise two sulphur atoms to sulfate. O_2 saturated water at 5°C (Saturation $[\text{O}_2]_{\text{aq}} = 0.4 \text{ mmol/L}$) may thus produce a maximum of 0.21 mmol/L sulfate from pyrite in a closed system. Most of the inversed O_2 values presented in Table 2 exceed this theoretical value by a factor of one or two. This means that the system is open for oxygen. Some surface oxygen supposedly diffuses into the groundwater, thus, contributing to enhance the dissolved oxygen content needed for the oxidation of pyrite. Here, the groundwater flows mainly in the unsaturated zone in contact with gases (Binet et al., 2007b). Hydrogeological context is coherent with an open system. Note that the regular decrease of sulfate (Fig. 4) between 2002 and 2003 may discard a seasonal evolution of O_2 or CO_2 pressures or of the temperature that controlled the pyrite oxidation. In other areas, the dissolution of pyrite is insensitive to seasonal changes (Domenech et al., 2002).

PCO_2 values at the spring outlet (Table 2 and 3) range between -3.32 and -2.7 and are superior to the atmospheric PCO_2 pressure ($\text{PCO}_2 = 10^{-3.5} \text{ atm.}$). In the given system of open fractures, we consider that the system is opened to the atmosphere. This means that CO_2 (together with oxygen) diffuses continuously to the groundwater providing the necessary acid for the neutralization of the base generated through the dissolution of the gneiss rock. This generates the alkalinity (i.e. the HCO_3^- concentration) measured at the spring outlet. The Inversed modelling indicates that low CO_2 exchanges with the atmosphere occurred. Realized a model without $\text{CO}_{2(\text{g})}$, to simulate a closed system do not modify the calculated solutions presented in Table 2. The soil alkalinity input (0.1 mmol/L) is sufficient to explain the bicarbonates evolution with the pH increase, but errors range caused by the alkalinity measurements (± 0.1) do not enable to exclude possible CO_2 exchanges with the atmosphere.

More importantly, this shows that respiration processes observed in soil, did not occur in the open fractures as these processes are known to disturb the groundwater PCO_2 values compared to the atmospheric pressure. This indicates that the organic matter of soil water was effectively outfiltered and/or entirely respired into the soil before flowing through the fractures.

4.4 Pyrite availability in unstable areas

Table 2 and 3 show the amounts of dissolved minerals used to explain the groundwater chemistry. Plagioclase and phlogopite well explain the water chemistry acquisition (Table 2) and are considered the main reactive minerals in gneiss rock. The sum of these minerals is considered to represent the amount of dissolved gneiss rock. The chemistry of water presented in Table 2 is explained with a dissolution from 0.062 to 2.73 mmol of gneiss rock and from 0.008 to 0.38 mmol of pyrite per litre. The water from S15 dissolves from 1.9 to 2.9 mmol of gneiss rock, 2.9 to 5.7 mmol of Gypsum, 1.7 to 4 mmol of dolomite and 1.5 to 1.8 mmol of pyrite per litre.

The dissolved amount of pyrite normed to the gneiss rock amount (Py/Gn) is an indicator of the relative pyrite weathering rate. (Table 2 and 3). The Py/Gn ratio range from 0.04 to 0.13 in a stable aquifer and from 0.16 to 0.74 in unstable aquifers. The significant difference in the relative Py/Gn ratio suggests that the relative weathering rate of the pyrite is higher in the active fractures.

5 Discussion

5.1 Relationship between physical erosion and chemical weathering

SO₄ time evolution could originate from a mix process, with water from a pyrite rich reservoir. However, the other ions in the water are not correlated with the accelerations. When the sulfate concentrations decrease, the Mg, Cl, Ca and HCO₃ concentrations can increase (for example see S15(7) and S15(8) in Table 3) or can decrease (see S15(0) and S15(1)). Thus, the mix process between water from the landslide and a sulfate-rich water can be reasonably discarded.

To discuss the origin of SO₄ time evolution requires taking into account an internal modification of the dissolution rate of the pyrite correlated with landslide velocity. Within the fractures, the crystalline rock materials were found to be covered by iron oxide coatings (Fig. 2c) inferred weathered.

Sulfate anomalies were observed in all the water flowing through active landslides in the two study valleys (Fig. 3). These sulfate increases were observed after 5 landslide accelerations, and indicate that a mechanical deformation can (re) activate sulfate production. Thus, a mechanical effect can refresh the surfaces, reinitialize the dissolution or create new fresh fractures (Fig. 2b). This mechanical effect can be linked to mechanical deformation of the slope, characterised in these valleys by complex progressive failure propagation (Barla and Chirioti, 1996).

During laboratory experiments of pyrite leaching, it appears that the dissolution rate decreases with time (Williamson and Rimstidt, 1994; Igarashi et al., 2003; Weisener et al., 2003). With time, the aging of mineral decreases the contact surface and the original behaviour of pyrite dissolution cannot be re-established (Jerz and Rimstidt, 2004). For instance, with a 10 year observation scale, modifications of the groundwater chemistry in an acid moorland in the Welsh Uplands is attributed to a decrease in the weathering rate of pyrite (Forti et al., 1996). On the other side, at the continental scale, a theoretical model coupling chemical weathering and physical erosion in landslide-dominated landscapes is proposed to explain the refreshment of the weathering rate (Gabet, 2007). Here, long-term decrease of the weathering rate and the theoretical refreshment are suggested at the landslide scale.

5.2 Implication for landslide management

A comparison of the weathering rates shows the possibility to localize current unstable areas with instantaneous measurements. This method enables us to demonstrate the presence of a current unstable zones in the catchment. In these unstable mountainous contexts, the catchments of subsurface flows are localized. The water infiltrates in the upper part of open fractures and a part of it discharges downhill from the bottom of these fractures (Binet et al., 2007). By performing sampling very close to the potential unstable area, it is possible to deduce if the sampled zone is moving or not.

If a potentially unstable slope is monitored, water chemistry is like a syn-deformation signal that can be used to recorded the fracture growing or the sliding evolution. With time, the fracture growing can lead to a catastrophic rupture (Scavia, 1995) and water chemistry can be a help to the prediction of this catastrophic rupture.

Stable zones record a 0.13 to 0.4 Py/Gn ratio. In the moving zones, Py/Gn ratio ranges between 0.16 to 0.74. Considering error range in the weathering rate values, a 0.15 value can be considered as a threshold value to discriminate between stable and unstable area. This ratio is establish from two different alpine valleys (Tinée and Rosone). Extrapolate this ratio for other slopes means that the water/rock interaction surfaces and the weathering state in the stable areas are similar. Such hypothesis can be tested using a well-know stable aquifer before testing the potentially unstable zones.

In the toppled area of the S5 spring, the two high ratios of the relative weathering rates of pyrite (0.4 for 1998 and 2004) suggest that the two last accelerations of the La Clapière landslide (1997 and 2000) have affected the entire hillslope. In this area, mm/year displacements are estimated by stability calculations (Guglielmi et al., 2005). The hydrochemical signature is produced even from slow (mm/year) and low magnitude (toppling) deformations.

The accelerations and the ruptures in the rock deformation have a very short time scale (from a second to a day). The changes in chemical signature of groundwater are related to transport of water (from a day to months in these subsurface context). If the dissolution rate is changed, it will take some time for sulfate to reach a new steady state concentration. No experimental data is available about the refreshed rates of pyrite. Figure 4 suggests that the changes in transport delay and in the dissolution rates take from 1 to 6 month to reach the spring.

The rock deformations are often drive by crack propagations producing precursor slow movements (Scavia, 1995) that can be recorded by the water chemistry. In the case where we can sample water close to (or in) a deformation area, the transport delay will be reduced and precursor slow movements could be detected.

6 Conclusions

Wet chemical analysis, from the Orco and the Tinée valleys (Western Italy and Southern France) were performed. Some of these springs drain currently active gravitational slope deformations. The groundwater sulfate concentrations increased from 0.1 to 1 mmol/L in the weeks following major displacement periods of a landslide. This study shows that unstable areas may potentially be detected by associating major ions analysis to inverse modelling of chemical equilibria: the calculation of the dissolved pyrite to dissolved gneiss rock ratio allows an unambiguous determination of the water flowing through unstable zones. Here, gneiss rock and gypsum are the principal dissolving compound, and pyrite is the minor compound, which is rapidly dissolved, and consequently increasingly present in case its reactive surface is “refreshed” through the movement of rock masses. The discrimination of stable and unstable areas is possible even in the case of slow (mm/year) and low magnitude deformations. This result opens an interesting perspective for a cost-effective follow-up of sliding or friction dynamics in the landslides or in the seismic and aseismic faults.

Acknowledgements. This work was supported by the RETINA project, the French INSU SAMOA project and the Franco Italian University. We sincerely thank the CETE of Nice and the Arpa of Torino for their collaborations. A part of this work was realized in the Mercantour National Parc, under authorization of the direction. The authors sincerely thank Pr Olivier Fabbri and the anonymous referees for their constructive comments. This work could not have been achieved without the technical support of Maguerite Goetghebeur and Bruno Regent. Grazie mille!

Edited by: A. Guadagnini



The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

References

- Appelo, C. A. J. and Postma, D.: Geochemistry, groundwater and pollution, Book A. A. Balkema, Rotterdam, 1996.
- Agliardi, F., Crosta, G., and Zanchi, A.: Structural constraints on deep-seated slope deformation kinematics, *Eng. Geol.*, 59, 83–102, 1996.
- Amatruda, G., Campus, S., Castelli, M., Piane, L., Forlatti, F., Morelli, M., Paro, L., Piana, F., Pirulli, M., Ramasco, M., and Scavia, C.: Identification And Mitigation Of Large Landslide Risks In Europe: Advances In Risk Assessment, edited by: Bonnard, Ch., Forlatti, F., and Scavia, C., A. A. Balkema, Imiriland project, Torino, 2004.
- Binet, S., Mudry, J., Scavia, C., Campus, S., Bertrand, C., and Guglielmi, Y.: In situ characterization of flows in a fractured unstable slope, *Geomorphology*, 86, 193–203, 2007a.
- Binet, S., Guglielmi, Y., Bertrand, C., and Mudry, J.: Unstable rock slope hydrogeology: insights from the large-scale study of the western Argentera-Mercantour hillslopes (South-Eastern France), *B. Soc. Geol. Fr.*, 178, 159–168, 2007b.
- Binet, S., Jomard, H., Lebourg, T., Guglielmi, Y., Tric, E., Bertrand, C., and Mudry, J.: Experimental analysis of groundwater flow through a landslide slip surface using natural and artificial water chemical tracers, *Hydrol. Process.*, 21, 3463–3672, 2007c.
- Barla, G. and Chirioti, E.: Insights into the behaviour of the Large Deep Seat Gravitational Slope Deformation of Rosone, in the Piemont Region (Italy), *Int. J. Rock Mech. Min.*, 33, 242–242, 1996.
- Bonzanigo, L., Eberhart, E., and Loew, S.: Hydromechanical factors controlling the creeping Campo Vallemaggia, in: Symposium of landslides, causes, impacts and countermeasures, edited by: UEF, Davos, 13–22, 2001.
- Cappa, F., Guglielmi, Y., Soukatchoff, V. M., Mudry, J., Bertrand, C., and Charmoille, A.: Hydromechanical modelling of a large moving rock slope inferred from slope levelling coupled to spring long-term hydrochemical monitoring: example of the La Clapiere landslide (Southern Alps, France), *J. Hydrol.*, 291, 67–90, 2004.
- Casson, B., Delacourt, C., Baratoux, D., and Allemand, P.: Seventeen years of the “La Clapiere” landslide evolution analyzed from ortho-rectified aerial photographs, *Eng. Geol.*, 68, 123–139, 2003.
- Domenech, C., De Pablo, J., and Ayora, C.: Oxidative dissolution of pyritic sludge from the Aznalcollar mine (SW Spain), *Chem. Geol.*, 190, 339–353, 2002.
- Faure-Muret, A.: Etude géologique sur le massif de l’Argentera Mercantour et ses enveloppes sédimentaires: Mémoire à l’explication de la carte géologique détaillée, Thesis Paris, Mem.serv. Carte geol, France (ed), 336, 1955.
- Féraud, J., Picot, P., Pierrot R., and Vernet, J.: Métallogénie: sur la découverte de scheelite, cassitérite, bismuthinite et molybdénite dans les gîtes à arsénopyrite du massif de l’Argentera, Conséquences métallogénétiques et pétrogénétiques, *Comptes Rendus de l’Académie des sciences, Paris*, 280, 2179–2182, 1975.
- Follacci, J. P.: Les mouvements du versant de la Clapière à Saint Etienne de Tinée (Alpes Maritimes), *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 150, 107–109, 1987.
- Forlatti, F., Gioda G., and Scavia, C.: Finite element analysis of a deep-seated slope deformation, *Rock Mech. Rock Eng.*, 34, 135–159, 2001.
- Forti, M. C., Neal, C., and Robson, A. J.: Modelling the long-term changes in stream, soil and ground water chemistry for an acid moorland in the Welsh uplands: the influence of variations in chemical weathering, *Sci. Total Environ.*, 180, 187–200, 1996.
- Gabet, E. J.: A theoretical model coupling chemical weathering and physical erosion in landslide-dominated landscapes, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 264, 259–265, 2007.
- Guglielmi, Y., Bertrand, C., Compagnon, F., Follacci, J. P., and Mudry, J.: Acquisition of water chemistry in a mobile fissured basement massif: its role in the hydrogeological knowledge of the La Clapiere landslide (Mercantour massif, southern Alps,

- France), *J. Hydrol.*, 229, 138–148, 2000.
- Guglielmi, Y., Vengeon, J., Bertrand, C., Mudry, J., Follacci, J., and Giraud, A.: Hydrogeochemistry: an investigation tool to evaluate infiltration into large moving rock masses (case study of the La Clapière and Séchilienne alpine landslides), *Bull. Eng. Geol. Env.*, 61, 311–324, 2002.
- Guglielmi, Y., Cappa, F., and Binet, S.: Coupling between hydrogeology and deformation of mountainous rock slopes: Insights from La Clapière area (southern Alps, France), *C. R. Geosci.*, 337, 1154–1163, 2005.
- Gunzburger, Y. and Laumonier, B.: A tectonic origin for the fold underlying the Clapière landslide (NW Argentera-Mercantour massif, Southern Alps, France) deduced from an analysis of fractures, *C. R. Geosci.*, 334, 415–422, 2002.
- Igarashi, T., Hataya, R., and Oyama, T.: Estimation of pyrite oxidation rate by sulfate ion discharged from a catchment, *J. Geochem. Explor.*, 77, 151–165, 2003.
- Jerz, J. K. and Rimstidt, J. D.: Pyrite oxidation in moist air, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 68, 701–714, 2004.
- Julian, M. and Anthony, E.: Aspects of landslide activity in the Mercantour Massif and the French Riviera, southeastern France, *Geomorphology*, 15, 275–289, 1996.
- Keefer, D., Wilson, R. C., Mark, R. K., Brabb, E. E., Brown, W. M., Ellen, S. D., Harp, E. L., Wiczorek, G. F., Alger, C. S., and Zarkin, R. S.: Real-Time Landslide Warning During Heavy Rainfall, *Science*, 13, 921–925, 1987.
- Mazeran, R. and Féraud, J.: Sur la thermoluminescence des quartz filoniens à BPGC du massif de l'Argentera, Mise en évidence du caractère polyphasé de ces minéralisations, *Comptes Rendus de l'Académie des sciences, Paris*, 278, 1147–1150, 1974.
- Mudry, J.: Chemical mass flow vs. discharge and the functioning of karst aquifers, *J. Hydrol.*, 120, 283–294, 1990.
- Parkust, D. L. and Appelo, C. A. J.: PhreeQC2 user's manual and program. Water-Resources Investigations Report, edited by: US Geological Survey, 2004.
- Scavia, C.: A method for the study of crack propagation in rock structures, *Géotechnique*, 45, 447–463, 1995.
- Stefansson, A., Arnorsson, S., and Sveinbjornsdottir, A. E.: Redox reactions and potentials in natural waters at disequilibrium, *Chem. Geol.*, 221, 289–311, 2005.
- Tullen, P.: Méthodes d'analyses du fonctionnement hydrogéologique des versant instables, PhD Thesis, ed. EPFL, Lausanne, 2002.
- Vengeon, J. M.: Déformation et rupture des versants en terrain métamorphique anisotrope, Apport de l'étude des ruines de Séchilienne, PhD Thesis, ed. University of Grenoble 1, Grenoble, 1998.
- Weisener, C. G., Smart, R. S. T. C., and Gerson, A. R.: Kinetics and mechanisms of the leaching of low Fe sphalerite, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 67, 823–830, 2003.
- Williamson, M. A. and Rimstidt, J. D.: The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 58, 5443–5454, 1994.

Use of continuous measurements of dissolved organic matter fluorescence in groundwater to characterize fast infiltration through an unstable fractured hillslope (Valabres rockfall, French Alps)

Jean-Baptiste Charlier · Catherine Bertrand ·
Stéphane Binet · Jacques Mudry · Nicolas Bouillier

Abstract Continuous measurements of natural fluorescence of dissolved organic matter (DOM) in groundwater have been used to characterize infiltration through an unstable fractured hillslope at the event time scale. Within the gneissic Valabres rockfall area in the southern French Alps, two sites, in the unstable massif and in the collapse area, were continuously monitored for electrical conductivity and for DOM natural fluorescence using a field fluorometer, and analyzed weekly for hydrochemical data. Two main results were found. From a methodological point of view, DOM natural fluorescence was a relevant tracer of fast infiltration in fissured media, knowing that continuous measurements improved the study of infiltration processes at the event time scale. From a hydrogeological point of view, the unstable fractured massif showed delayed dilution phenomena and the collapse areas showed fast and slow infiltration by piston-type flows via more or less open fractures. Consequently, from this conceptual model one may suppose that, unlike the collapse zones, the fractured hillslope threatening the valley is not submitted to strong pore-water pressure variations.

Keywords Dissolved organic matter · Groundwater flow · Unstable slope · Fractured rocks · France

Introduction

Water infiltration is a key process in landslide triggering, and hydrogeochemical studies can give tools to characterize physical properties of rock slopes (Bogaard et al. 2007). In a fracture network within low porosity rock, a small infiltrated water volume can create large pressure. In this setting, fast infiltrations need to be well characterized in order to determine slope stability accurately.

Because infiltrated water contains large amounts of organic soil substances, the natural fluorescence (NF) of dissolved organic matter (DOM) and total organic carbon (TOC) are good tracers to discriminate water origin and flow paths in hydrosystems (e.g. Batiot et al. 2003; Carstea et al. 2009; Pronk et al. 2009). For TOC, a non-conservative tracer, mineralization occurs at the scale of a few weeks; laboratory experiments showed TOC has an exponential decay with time (Batiot 2002), meaning that the higher the TOC content, the faster the transit time in the system. TOC is thus adapted to study transfer time in hydrosystems at the event time scale.

However, the measurement of TOC is technically difficult due to continuous mineralization in sampling bottles and to the difficult automation of such devices in the field. To overcome these drawbacks, one may use a field fluorometer, developed for artificial dye tracers by Schnegg (2003), which gives continuous measurements of water NF. Moreover, knowing that Cumberland and Baker (2007) showed DOM fluorescence and TOC are linearly correlated in freshwater, it is hypothesized that continuous NF measurements could be used as a fine infiltration tracer.

This article aims to characterize infiltration flows through an unstable basement massif. The original contribution of this work was to use continuous measurements of DOM NF in groundwater to monitor infiltration processes at the event time scale. The experimental site is

Received: 29 December 2009 / Accepted: 13 October 2010
Published online: 4 November 2010

© Springer-Verlag 2010

J.-B. Charlier (✉) · C. Bertrand · S. Binet · J. Mudry · N. Bouillier
Chrono-Environment - UMR UFC/CNRS 6249,
University of Franche-Comté,
16 route de Gray, F-25030 Besançon, France
e-mail: jb.charlier@gmail.com
Tel.: +33-3-81666550
Fax: +33-3-81666558

S. Binet
Institut des Sciences de la Terre d'Orléans - UMR 6113,
Université d'Orléans, CNRS/INSU,
Université François Rabelais - Tours,
1A, rue de la Férollerie, 45071 Orléans, France

the Valabres unstable hillslope in the southern French Alps. Two sites were monitored weekly for hydrochemical status and continuously for NF using a field fluorometer. The first site was a gallery draining the unsaturated zone of a fractured aquifer in the unstable massif, and the second was a spring draining a perched aquifer located in a highly fractured collapse zone. On the basis of contrasting results for these sites, a conceptual model is presented of infiltration flows at the event time scale.

Study area and sampling site

Study site

The Valabres hillslope is located in the Tinée valley in the southern Alps (Fig. 1a and b). The relief is marked by deep valleys with steep slopes, and the land cover is mainly composed of scattered shrubs and bare rock outcrops. In this area, the geographical relation between spring location and geology defines three main aquifer types (Fig. 1b): (1) a shallow aquifer in the colluvium (glacial deposits and screes), (2) an aquifer in the sedimentary rocks of Jurassic and Triassic ages, and (3) an aquifer in the gneissic rocks, whose springs are located near fractures or faults. The hillslope deformation is characterized by a continuous collapse area of about 2 km² (Fig. 1b) showing a double ridge oriented north–south that extends 2 km in the massif and bounded by counter-slopes. A decompressed area with open fractures lies between a vertical tectonic fracture towards the north-west and a fracture dipping about 45° towards the south-east. This collapsed area is bounded by undisturbed fractured rock forming stiff, currently unstable cliffs above the valley.

If one focuses on gneissic formations (with quartz, mica, plagioclase, K-feldspar, and amphibole), where main slope instabilities occur, most of springs are located at the middle of the slope, downstream of collapse zones (Fig. 1b). In the Valabres sector, the Tinée River crosses the regional geological structures. The bottom of the major trench zone is drained in the south-east by one of the most important springs of the valley, the Luicetta spring (Fig. 1c).

The presence of a gallery, which enables performing investigations inside the rock mass, has served to monitor flows through the unstable massif. A sampling site was equipped in the gallery, and was coupled with the monitoring of the Luicetta spring, which drains the collapse area. These two sites in different geomorphological contexts were monitored physically and chemically. They are presented herein:

- **Gallery.** Flows from an undisturbed fracture in the gallery were collected to record the hydrological response of the unsaturated zone in the unstable fractured massif. The gallery has a geometry of 2.5 m width and of 2.3 m height, and is located under 100 m of overburden gneiss at the sampling site. According to Binet et al. (2007), the estimated

infiltration transit velocity is between 1.10^{-5} and 1.10^{-4} m/s (response time of 10–20 days).

- **Spring.** Flows from the Luicetta stream at 750 m above sea level (ASL), downstream from the Luicetta spring (900 m ASL), are representative of flows in a shallow collapsed zone. The spring drains the decompressed area at the convergence of the main fractures (Fig. 2c), which is the boundary between a collapsed zone and the fractured gneiss. The catchment has an estimated area of 10 ha (+/–1 ha) and the spring has a minimum yield of 5 l/s. According to Binet et al. (2007), the estimated infiltration transit velocity ranges between 2.10^{-2} and 8.10^{-3} m/s (response time of 1–4 days).

Method

Measurements were conducted from 28 October 2007 to 04 April 2008, that is, 160 days of monitoring.

Physical measurements

Daily rainfall intensity is an arithmetic mean of the time series of the weather stations of Rimplas and Saint-Etienne de Tinée (METEO France 2009), located 17 km to the south and 25 km to the north, respectively. Electrical conductivity (EC) and temperature measurements were carried out every 15 min using automatic field equipment (OTT, Orpheus, Aix-en-Provence, France).

DOM natural fluorescence (NF) was measured using a flow-through field fluorometer, GGUN-FL30 (Albillia, Neuchâtel, Switzerland), initially designed for tracer tests to measure dye tracer concentrations in the field (Schnegg 2002, 2003). The field fluorometer is equipped with four optical components selected according to the absorption-emission spectra of the chosen artificial dye. Each component includes a light source (light emitting diode LED) exciting the fluorescence of the dye, and a photo-detector which yields an electric voltage of amplitude proportional to the fluorescence. The measured fluorescence by the photo-detector is filtered by an optical filter. Dye concentrations (in ppb) are determined by calibration with solutions of the dye at various concentrations. In this study, for DOM NF measurement, a 370 nm UV LED (suited for Tinopal artificial dye) was used for excitation, and the fluorescence was measured between 440 and 540 nm. The calibration of the field fluorometer was carried out using Tinopal at 10, 100, and 1,000 ppb. The detection limit for this tracer ranged between 0.14 and 0.2 ppb, and the error on the measurement range was estimated to be 8% (Schnegg 2002). Measurements were scheduled every 15 min. The light source of Tinopal was used because its excitation/emission wavelengths are in the range of organic matter fluorescence at high intensities: excitation between 200 and 400, and emission between 300 and 500 (i.e. Baker 2001; Katsuyama and Ohte 2002; Blondel 2008; Carstea et al. 2009). In order to calibrate this probe, Savoy (2007) has shown that a strong

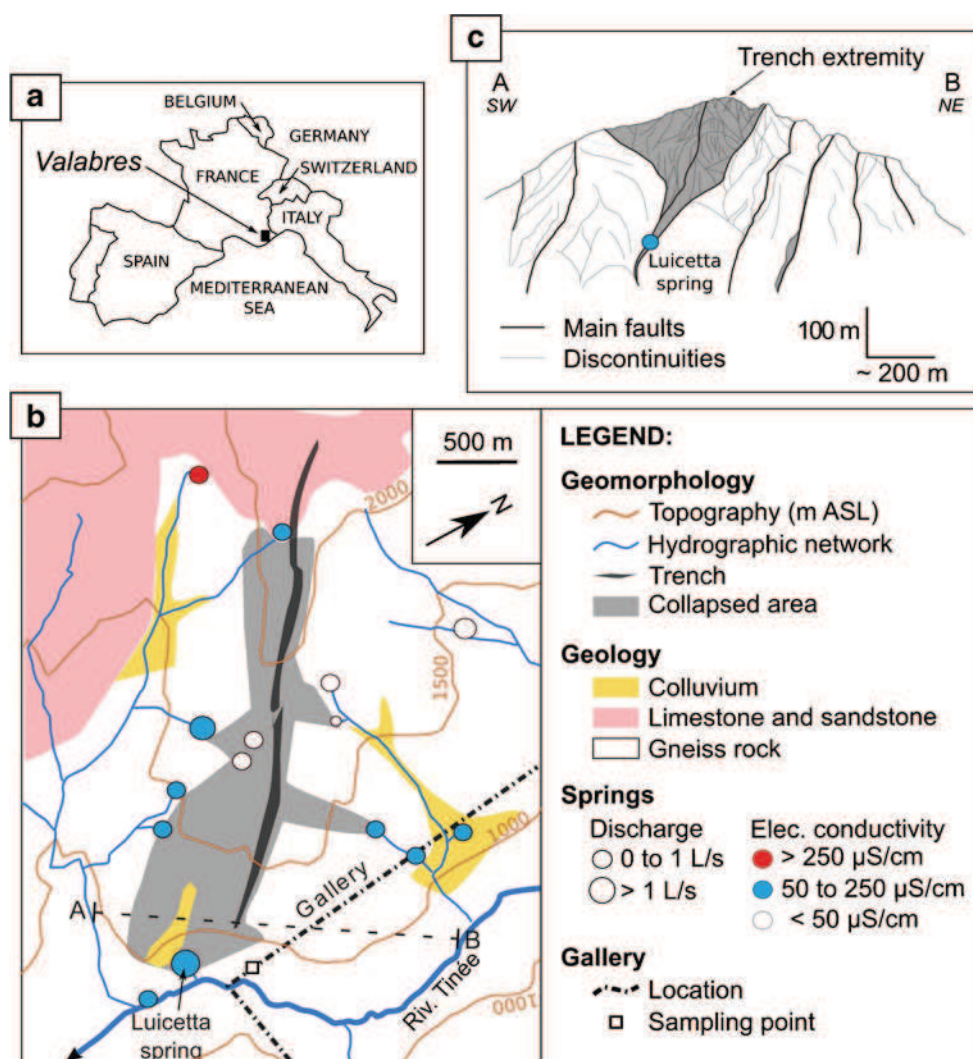


Fig. 1 a Location of the Valabres hillslope in the southern French Alps. b Hydrogeological map of the study site indicating the location of the gallery and the Luicetta spring. c Deep cross-section A–B showing the geomorphology of the Valabres hillslope

linear relationship between TOC and DOM NF (using a GGUN field fluorometer), exists in karstic systems. Moreover, Cumberland and Baker (2007) showed that DOM fluorescence (using a laboratory spectrofluorometer) and TOC are linearly correlated in freshwater. From these last results, in various environments, it is hypothesised that NF was a consistent signal of DOM in surface and groundwaters in the presented gneiss formations.

Chemical measurements

Chemical measurements were carried out using an automatic sampler (Teledyne ISCO, Lincoln, NE) comprising 24 bottles previously rinsed with distilled water. Automatic samples were collected every 3 months (15 October 2007, 22 January 2008, and 11 March 2008). At these dates, these samples were completed by manual samplings to analyze HCO_3^- and to calculate the ionic balances, which were better than 8%, validating water

analysis carried out by automatic samplers. Major ions were analyzed in the hydrogeological laboratory of Chrono-Environnement (University of Franche-Comté, Besançon, France). For automatic samples, HCO_3^- was calculated in order to obtain a null ionic balance.

Results

Analysis of hydrogeological time series

The cumulative rainfall depth, P , for the whole monitoring period, was 374.4 mm. As shown in Fig. 2, this period was characterized by two main events: (1) event 1 with a P of 105 mm over the 5 days associated with 22 November 2007, for which there was a maximum rainfall intensity, P_x , of 55 mm/day; (2) event 2 with a P of 131 mm over the 7 days associated with 11 January 2008, for which there was a P_x of 62 mm/day.

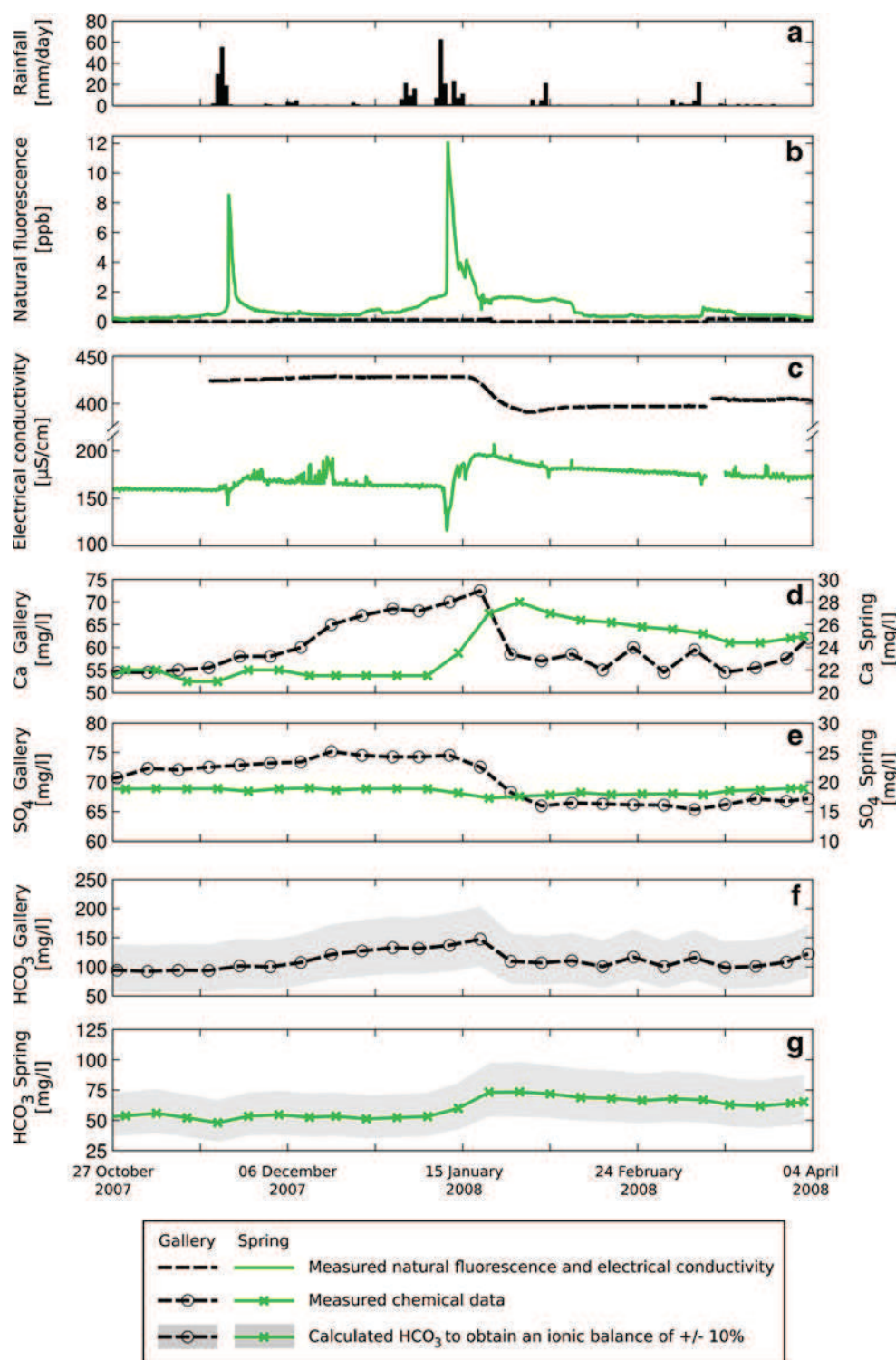


Fig. 2 Physical and chemical time series monitored in groundwater at the outlet of a fissure in the Gallery, and in stream water at the outlet of the Luicetta spring. From top to bottom: rainfall (a), natural fluorescence (b), electrical conductivity (c), Ca^{2+} (d), SO_4^{2-} (e), HCO_3^- (f and g)

The time series of EC in Fig. 2 showed opposite responses to rainfall events in the gallery and the spring sites. In the gallery, EC values were globally high, ranging from 391 to 429 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The signal was stable, and after rainfall event 2, there was a slight decrease of 38 $\mu\text{S}/\text{cm}$ attributed to a response time of 14 days and a transit time

of $8 \cdot 10^{-5}$ m/s in the unsaturated zone of the massif. After that decrease, EC reached a stabilized plateau of about 404 $\mu\text{S}/\text{cm}$ but never rose to the initial signal.

At the spring, the baseline of the EC signal in Fig. 2 ranged from 160 to 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$, meaning that the residence time was lower than that of the gallery. One

day after each rainfall event a drop was observed, followed by a recovery. For events 1 and 2, the decreases in EC were 18 and 46 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively. After both events, the recovery of the EC signal formed a slight dome (10 days after rainfall peak) of more mineralized water; the maximum EC dome was higher than in the pre-event conditions.

As for EC, the NF time series plotted in Fig. 2 showed opposite variations for the two sites. For the gallery, there was a quasi-null NF signal (0–0.2 ppb). At the spring, there was a baseline between 0.25 and 0.5 ppb and peaks of NF reaching 8.5 and 12.0 ppb after rainfall events 1 and 2, respectively. The response time was 1 day.

Analysis of hydrochemical time series

The results of hydrochemical analysis are synthesized in Table 1. The two main observations were that (1) the highest concentrations were for HCO_3^- , Ca^{2+} , and SO_4^{2-} , which were thus plotted in Fig. 2 and (2) as expected by the EC analysis in section Analysis of hydrogeological time series, concentrations in the gallery were 2- to 4-fold higher than for the spring. First, for the gallery, variations of Ca^{2+} , SO_4^{2-} , and HCO_3^- were similar. Before event 2, Ca^{2+} progressively rose from 55.0 to 72.5 mg/l, SO_4^{2-} from 70.0 to 74.5 mg/l, and HCO_3^- from 94.0 to 147.2 mg/l followed after this event by a decrease of 15.5, 8.6, and 40.5 mg/l, respectively. This pattern showed there was durable dilution of groundwater flows, as observed for the EC signal. Second, for the spring, Ca^{2+} and HCO_3^- variations were different from the variation of SO_4^{2-} . Ca^{2+} and HCO_3^- showed a rise of 6.5 mg/l from 21.5 to 28.0 mg/l, and of 22.3 mg/l from 51.1 to 73.4 mg/l, respectively, which was related to the EC dome 10 days after rainfall peak, whereas SO_4^{2-} was very stable with a mean value of 18.5 \pm 0.5 mg/l.

Discussion on fast and diffuse infiltrations

The analysis of EC and NF fluctuations, shown in Fig. 2, revealed the dynamics differed for the two sites: a buffered response to rainfall (flat chemograph) in the gallery and a reaction with high intensity for the spring.

First, for the gallery, the durable dilution of EC by event rainwater means that the system is highly inertial, due for example to a low permeability. The quasi-null NF signal showed that a pluri-week transit enabled mineralization of all organic substances in water. These observations showed that infiltration flows were diffuse.

Second, for the spring, EC and NF baselines indicated a shorter residence time than in the gallery, with higher NF and lower EC (i.e. lower mineralization) at the spring. To better characterize infiltration processes, NF vs. EC was plotted in Fig. 3. A clockwise hysteresis loop for each rainfall event was observed, shown by arrows. These hysteresis loops reflected differences in water-transit velocity. Three phases can be distinguished: (phase I) a decrease of EC (arrival of low mineralized water) without any change in DOM concentration; (phase II) an enrichment in organic substances (DOM peak) of less mineralized water, with a response time inferior to 1 day; (phase III) a higher increase of mineralization than the pre-event water, and a decrease of DOM concentration, with a response time of 10 days, ending the hysteresis. These phases are coherent with the three following infiltration processes: (1) the occurrence of non-infiltrated event water (neither highly mineralized nor enriched with soil organic matter) by surface runoff, (2) the occurrence of infiltrated water by fast piston flows (not mineralized yet but enriched with soil organic matter), and (3) the occurrence of infiltrated water with a longer transit time allowing its mineralization (more mineralized but less enriched in soil organic matter).

The results are summarized in an infiltration model of the Valabres unstable rocks. Presented in Fig. 4, this model differentiates infiltration flows through the unsaturated zone of the deep aquifer localized in the unstable fractured massif, as well as in the perched aquifer localized in the weathered collapsed area. First, in the unsaturated zone of the unstable fractured medium (gallery), the durable decrease of chemographs and EC signal show mixing and dilution processes, as well as low storage. The small fluctuations of these signals also show a buffering effect of the massif characterized by low velocities of about $8 \cdot 10^{-5}$ m/s as stated by Binet et al. (2007) for the same site. Second, in the perched aquifer of the collapsed area (spring), three types of organized flows

Table 1 Temporal variability of major elements measured weekly from 22 October 2007 to 04 April 2008

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{HCO}_3^-^a$
	[mg/l]								
Gallery									
min	53.50	3.20	4.40	0.93	0.01	4.95	2.47	65.33	92.23
mean	59.70	3.45	4.69	1.03	0.08	5.87	3.80	70.18	110.41
max	72.50	3.80	5.20	1.24	0.10	6.90	5.39	75.15	147.21
SD	5.59	0.17	0.24	0.09	0.02	0.63	1.33	3.51	15.43
Spring									
min	21.00	2.40	2.20	0.77	0.02	4.01	0.00	17.28	47.95
mean	23.67	2.75	2.60	0.81	0.03	5.06	2.06	18.46	60.03
max	28.00	3.20	3.00	0.92	0.05	6.53	3.89	18.96	73.41
SD	2.29	0.20	0.21	0.04	0.01	0.60	1.12	0.51	7.92

^a HCO_3^- calculated to obtain a null ionic balance

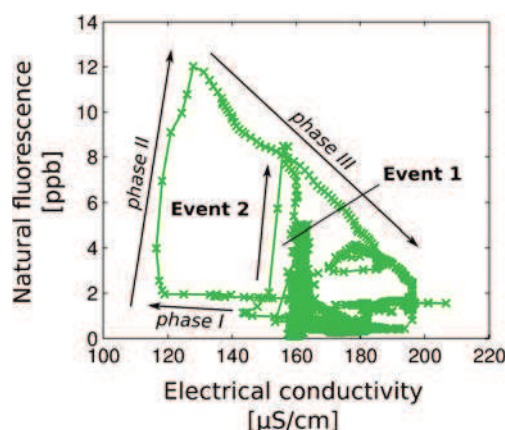


Fig. 3 Plot of natural fluorescence vs. electrical conductivity for stream water at the outlet of the Luicetta spring

were distinguished: (1) a fast transit of surface runoff upstream from the Luicetta outlet (response time <24 h), (2) a fast transit via fast piston effect of water infiltrated in permeable fractures (transit velocity of about 10^{-2} m/s) with low water storativity, and (3) a 10-fold slower transit of water enriched in Ca^{2+} in less permeable media with higher storativity.

To study flows in fractured media, the main advantage of using continuous NF measurements is to expand the accuracy of EC when very recent seepage water is observed (about 1 week). In one case, EC signal at the outlet of an unstable rock is the result of two features for infiltrated water: its initial mineralization (rainwater), and its mineralization occurring during the transit time, with possibilities of water–rock interactions. In the other case, NF signal is the result of infiltration through the soil (enrichment of DOM) and is limited in time, because the mineralization of organic substances generates a rapid

decrease of NF concentration (Batiot 2002). Thus, NF may be an irreplaceable supplement of EC because NF is a relevant tracer of fast infiltration, whereas EC is an integrating tracer of several concomitant processes as fast infiltration, or not, and residence time. This method serves well to discriminate flowpaths and appears to be widely adapted for fractured and karstic media.

The infiltration model developed using a hydrochemical approach may serve to better understand repartitions and variations of pore-water pressures in unstable hillslopes. In fact, due to the contrasted infiltration processes in the various fracture networks highlighted in the model, one may suppose that pore-water pressures, which increase during the infiltration events, are dissipated by the collapsed zone and that the fractured hillslope threatening the valley is not submitted to strong pore-water pressure variations. This study calls for further investigations in order to improve hydromechanical models developed for unstable hillslopes, including the heterogeneity of hydrogeological responses highlighted in such a context.

Conclusion

The aim of this study was to use continuous measurements of natural fluorescence (NF) of DOM in groundwater to characterize infiltration at two sites of an unstable hillslope: a fractured medium and a collapsed zone. The results showed first that, from a methodological point of view, a continuous NF signal is a relevant tracer of fast infiltration that improves the study of flow processes at the event time scale. Second, from a hydrogeological point of view, the unstable fractured massif showed delayed

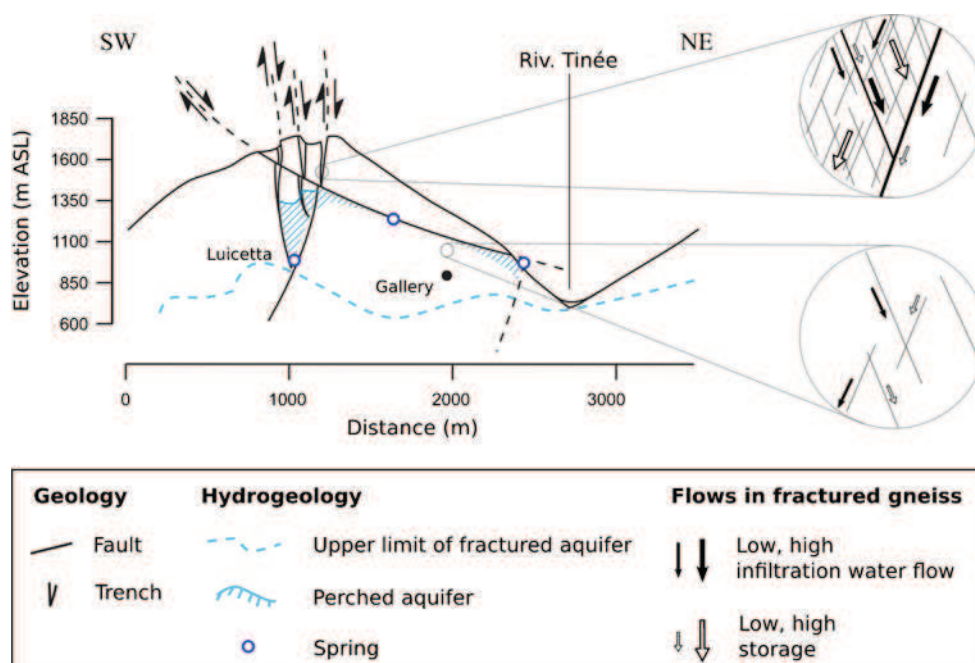


Fig. 4 Conceptual model of infiltration flows in the Valabres unstable rock

dilution phenomena and the collapse areas showed fast and slow infiltration with piston flow types via more or less open fractures. Finally, the infiltration model designed through this hydrochemical approach gives tools to better characterize physical properties in an unstable hillslope.

Acknowledgements This research was financed by INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) and the French Ministry of Ecology and Sustainable Development, through STAB-ROCK "Impact of climate changes on the stability of rock slopes: observation, experimentation and modeling". Many thanks to Bruno Regent for the field work.

References

- Baker A (2001) Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environ Sci Technol* 35 (5):948–953
- Batiot C (2002) Étude expérimentale du cycle du carbone en régions karstiques [Experimental study of the carbon cycle in karst areas]. PhD Thesis, University of Avignon, France
- Batiot C, Liñán C, Andreo B, Emblanch C, Carrasco F, Blavoux B (2003) Use of total organic carbon (TOC) as tracer of diffuse infiltration in a dolomitic karstic system: the Nerja Cave (Andalusia, southern Spain). *Geophys Res Lett* 30(22):2179. doi:10.1029/2003GL018546
- Binet S, Guglielmi Y, Bertrand C, Mudry J (2007) Unstable rock slope hydrogeology: insights from the large-scale study of the western Argentera-Mercantour hillslopes (south-eastern France). *Bull Soc Géol Fr* 178:159–168
- Blondel T (2008) Traçage spatial et temporel des eaux souterraines dans les hydrosystèmes karstiques par les matières organiques dissoutes [Spatial and temporal tracing of groundwater in karstic hydrosystems using dissolved organic matter]. PhD Thesis, University of Avignon, France
- Bogaard T, Guglielmi Y, Marc V, Emblanch C, Bertrand C, Mudry J (2007) Hydrogeochemistry in landslide research: a review. *Bull Soc Géol Fr* 178:113–126
- Carstea EM, Baker A, Pavelescu G, Boomer I (2009) Continuous fluorescence assessment of organic matter variability on the Bournbrook River, Birmingham, UK. *Hydrol Process* 23:1937–1946
- Cumberland SA, Baker A (2007) The freshwater dissolved organic matter fluorescence–total organic carbon relationship. *Hydrol Process* 21:2093–2099
- Katsuyama M, Ohte N (2002) Determining the sources of stormflow from the fluorescence properties of dissolved organic carbon in a forested headwater catchment. *J Hydrol* 268:192–202
- METEO France (2009) Rainfall data, 2007–2008. METEO France, Nice, France
- Pronk M, Goldscheider N, Zopfi J, Zwahlen F (2009) Percolation and particle transport in the unsaturated zone of a karst aquifer. *Ground Water* 47(3):361–369
- Savoy L (2007) Use of natural and artificial reactive tracers to investigate the transfer of solutes in karst systems, PhD thesis, University of Neuchâtel, Switzerland
- Schnegg P-A (2002) An inexpensive field fluorometer for hydrogeological tracer tests with three tracers and turbidity measurement. XXXII IAH and ALHSUD Congress Groundwater and Human Development. Mar del Plata, Argentina, October 2002, Balkema, Rotterdam, The Netherlands, pp 1484–1488
- Schnegg P-A (2003) A new field fluorometer for multi-tracer tests and turbidity measurement applied to hydrogeological problems. Proceedings of the Eight International Congress of the Brazilian Geophysical Society, Rio de Janeiro, September 2003, BGS, Rio de Janeiro



Conceptual hydrogeological model of flow and transport of dissolved organic carbon in a small Jura karst system

Jean-Baptiste Charlier*, Catherine Bertrand, Jacques Mudry

Chrono-Environnement, UMR UFC/CNRS 6249, University of Franche-Comté, 16, route de Gray, F-25030 Besançon, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 December 2011
Received in revised form 10 June 2012
Accepted 15 June 2012
Available online 29 June 2012
This manuscript was handled by Philippe Baveye, Editor-in-Chief, with the assistance of Sheng Yue, Associate Editor

Keywords:

Karst
Infiltration
Solute transport
Rainfall–discharge model
Mixing model
Dissolved organic carbon

SUMMARY

This paper aims at characterizing infiltration and solute transport processes in a karst system during flood events in order to build a conceptual model of hydrogeological functioning. The study site is the small karst system of Fertans in the French Jura. Soil cover, rock matrix, and a small spring were monitored to measure hydrological and hydrochemical parameters, and particularly a continuous dissolved organic carbon (DOC) signal, which is a relevant environmental tracer of fast infiltration. We used two combined approaches. First, from hydrodynamic and hydrochemical data, we identified the system structure (consistent with a dual porosity scheme) and characterized the main processes occurring during flood events. Second, on the basis of this scheme, we built a new conceptual hydrogeological model coupled with DOC transport to numerically validate the hydrological functioning. This modelling approach is based on a rainfall–discharge model to simulate spring flow. Solute transport is modelled using mixing equations, including an empirical retardation factor, as well as a first order solute decay. The model was calibrated and validated on a set of nineteen flood events, showing its performances in simulating spring hydrographs and delayed DOC signals during flood events with various rainfall intensities. We showed that the recharge area of the karst system varied largely with low and high groundwater periods, which was attributed to the state of hydraulic connectivity in the unsaturated zone. The soil cover appeared to play an important role of mixing and transfer for the recharge water. The model simulated the contributions of pre-event and event waters during flood events and allowed a better quantification of the available resource. It showed, in particular, that total discharge of some flood events during low water periods is mainly composed of pre-event water via piston flow-type processes. Finally, this study shows that the mixing model can simulate solute transport correctly, taking into account degradation and retardation processes. It highlights the need for a quantitative approach on hydrochemical studies of karst systems in order to understand them better.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Karst aquifers are known to be particularly heterogeneous, with transmissive fractures and conduits embedded in a low permeability rock matrix. Consequently, karst systems can be affected by either point-source or diffuse recharge. A dual porosity scheme is often described for such karst aquifers (Bakalowicz, 2005; Goldscheider et al., 2007). The complex geometry of the conduit network is sometimes the cause of surface and groundwater flow, generating temporal variability on the recharge area according to hydraulic connectivity (e.g. Bonacci, 2001; Bailly-Comte et al., 2009). In depth, the unsaturated zone is now recognized as a main storage reservoir, whereas the saturated zone may be seen mainly as a transmissive zone (e.g. Emblanch et al., 2003; Perrin et al., 2003). Consequently, the characterization of the functioning of

such complex systems remains a great challenge. Since the 1970s, two main complementary approaches have been used to study the functioning of karst aquifers: hydrodynamic and hydrochemical approaches.

Due to the high spatial variability of aquifers' hydrodynamic properties, karst hydrological models are often conceptual, being generally lumped at the catchment scale (Rimmer and Salingar, 2006; Fleury et al., 2007; Butscher and Huggenberger, 2008; Geyer et al., 2008; Jukic and Denic-Jukic, 2009; Tritz et al., 2011). Conceptual models can be used to test hypotheses in order to understand the complexity of such hydrological systems (Bakalowicz, 2005) if we consider each aquifer reservoir at once (e.g. soil, epikarst, drain, matrix) as storage elements of the karst structure. These models appear to be a good compromise between black-box models, which are empirical and easy to implement with fewer parameters (Mangin, 1984; Padilla and Pulido-Bosch, 1995; Laroque et al., 1998; Labat et al., 2000; Pinault et al., 2001; Kurtulus and Razack, 2006), and between distributed models, which are physically consistent but need too many parameters, being difficult to implement

* Corresponding author. Present address: BRGM, 1039, rue de Pinville, F-34000 Montpellier, France. Tel.: +33 (0)4 67 15 79 77; fax: +33 (0)4 67 64 58 51.
E-mail address: j.charlier@brgm.fr (J.-B. Charlier).

(Kiraly, 1985; Cacas et al., 1990; Teutsch and Sauter, 1998; Cornaton and Perrochet, 2002). However, good conceptual models need to have hydrogeological units precisely represented, in order to relate the model parameters to physically meaningful concepts. In other words, conceptual hydrodynamic models should be constrained using a complementary approach, such as hydrochemistry.

Variations in hydrochemical parameters (major and trace elements, isotopes, etc.) are commonly used to establish the hydrodynamic function of the karst systems (for a review, see Hunkeler and Mudry, 2007). Natural tracers give information about internal processes, which are generally not observable, such as water transit time, water origin, or groundwater flow conditions. Natural tracers can help to better constrain conceptual hydrological models, inasmuch as the chemistry of infiltration waters gives insights about water flowpaths and storage. An interesting approach for coupling hydrodynamics and hydrochemistry in conceptual models is to use mixing equations to simulate solute transport for conservative compounds (Lee and Krothe, 2001; Maloszewski et al., 2002; Perrin et al., 2003; Butscher and Huggenberger, 2008; Hartmann et al., 2012). The principal assumptions of this approach are conservation of mass, and instant and complete mixing of solutes in each reservoir. One important result of such an approach is for instance to have shown the main role of soil and epikarst on the hydrological response of a small karst system (Perrin et al., 2003). However, one limitation is the temporal resolution of sampling, which is expensive.

Due to the high input in organic soil substances in infiltrated water, organic carbon (OC) – which may be present in particulate (POC) or dissolved (DOC) form – is an interesting tracer of infiltration in karst systems (Emblanch et al., 1998; Batiot et al., 2003; Celle-jeanton et al., 2003; Mudarra and Andreo, 2011). OC is a non-conservative tracer whose mineralization over time occurs at the scale of a few weeks (Batiot, 2002), meaning that it is a useful tracer of fast infiltration. It is possible to continuously monitor OC by a field fluorometer (Schnegg, 2003). Such a method has been applied successfully in karst media (Savoy, 2007; Pronk et al., 2006, 2009; Charlier et al., 2010b) and in fractured media (Charlier et al., 2010a) to characterize the dynamics of infiltration processes. An OC signal can be used at a high frequency time step in order to improve the understanding of flow during flood events when point-source and diffuse infiltrations occur simultaneously.

This paper aims to characterize infiltration and transport processes in a karst system in order to improve the understanding of its functioning during flood events, and to develop a lumped model to simulate flows and transport of non-conservative solutes. The approach combined two steps. In a first experimental step, multiple flow components were monitored: input signal by using a lysimeter, hydrochemical responses in drain and matrix, and spring flow and transport dynamics during flood events. In a second modelling step, a numerical conceptual model was developed to simulate spring discharge and solute concentration. The study site is a small spring at Fertans in the French Jura, which was monitored to measure hydrological and hydrochemical parameters – and particularly a continuous DOC signal – in soil cover, rock matrix, and spring waters. DOC was used to better characterize flow and solute transport processes during flood events of various intensities. We applied our transport model on DOC signal to numerically validate the hydrogeological functioning of the karst system.

2. Site and methods

2.1. Study site

The small karst system of Fertans is located in the French Jura mountains, on the north of Fertans village (Fig. 1a and b). The

recharge area is 530 m above sea level (ASL) on a carbonate plateau (Amancey plateau) delimited by 150-m-deep valleys. Karst landforms are visible on the plateau: dolines, karren zones, dry valley, which suggests that karstification is relatively high in the study zone. The plateau is drained by contact springs at 500 m ASL at the base of cliffs. One of these springs – the Fertans spring – is monitored to measure hydrodynamic and hydrochemical parameters at the outlet of the karst system.

On the Amancey plateau, the climate is oceanic with a high mountain influence. Rainfall takes place mostly in autumn and winter and averages 1300 mm yr^{-1} . Based on long-term records (METEO France, 2010), the number of rainy days per year is 140 on average. These for the most part correspond to low-intensity rainfall events: 50% of rainy days have less than 3 mm of rainfall. Highest intensities range between 15 and 30 mm and represent 10% of rainy days.

The soil is a leptosol (IUSS Working Group WRB, 2006) covered mainly by grassland, and by hardwood. The soil is about 15-cm-thick, but it can be much deeper in dolines. Grasslands are preserved for bovine farming and are enriched at the end of the winter by 1 year old composted manure.

The geological formations of the Amancey plateau (Fig. 1b) are compact reef limestones on marl and marly limestone of Oxfordian age (BRGM, 1975). The geological structure is tabular, and the deformation is characterized by sub-vertical fractures. A field survey carried out on all cliffs of the study zone showed that fractures longer than 2 m are spaced laterally from 2 to 10 m. Fig. 1c presents the orientation classes of total fracturation and of fracturation draining groundwaters. Fractures are mainly oriented N40°, N20°, N0°, and N120° with frequency ranging from 16% to 12%. The springs shown in Fig. 1b are draining fractures oriented N20°, N0°, and N150°.

The Fertans spring drains a fracture oriented N20° at the interface of the marly-limestone and the compact limestone formations. The unsaturated zone of the Fertans karst system is thus composed of a 25-m-deep fractured compact limestone of Oxfordian age. The recharge area is estimated to be 0.45 km^2 on the basis of an annual water balance (Charlier, unpublished data).

2.2. Data and measurements

2.2.1. Experimental design

Hourly rainfall and air temperature were recorded by METEO France (2010) at the weather station of Coulans-sur-Lison near Eternoz village (468 m ASL), located 9 km south-west of the experimental site of Fertans. Monthly potential evapotranspiration was calculated according to Thornthwaite's formula (Thornthwaite and Mather, 1957) from temperature records.

The recharge input signal of the karst system was monitored using a lysimeter located in grassland in the supposed recharge area of the outlet of the karst system (Fig. 1b). The lysimeter consisted of a $42 \times 42 \text{ cm}$ galvanized iron plate and served as a gravity lysimeter designed to collect percolating water samples. In the field, we dug a 1-m-deep trench and a 20-cm-wide horizontal excavation in the rock, just a few centimetres below the soil horizon. The lysimeter was inserted in the excavation and was wedged with wooden blocks and cement.

The gauging station at the Fertans spring outlet consisted of a 45° V-notch weir. Water levels, electrical conductivity, and water temperature were recorded in 15-min time steps by automatic field equipment (OTT, Orpheus, Kempton, Germany). Continuous DOC and turbidity records at the outlet of the spring are detailed below.

A borehole was drilled in the unfractured rock of the cliff neighbouring the spring. As shown in Fig. 1d, this borehole aims at

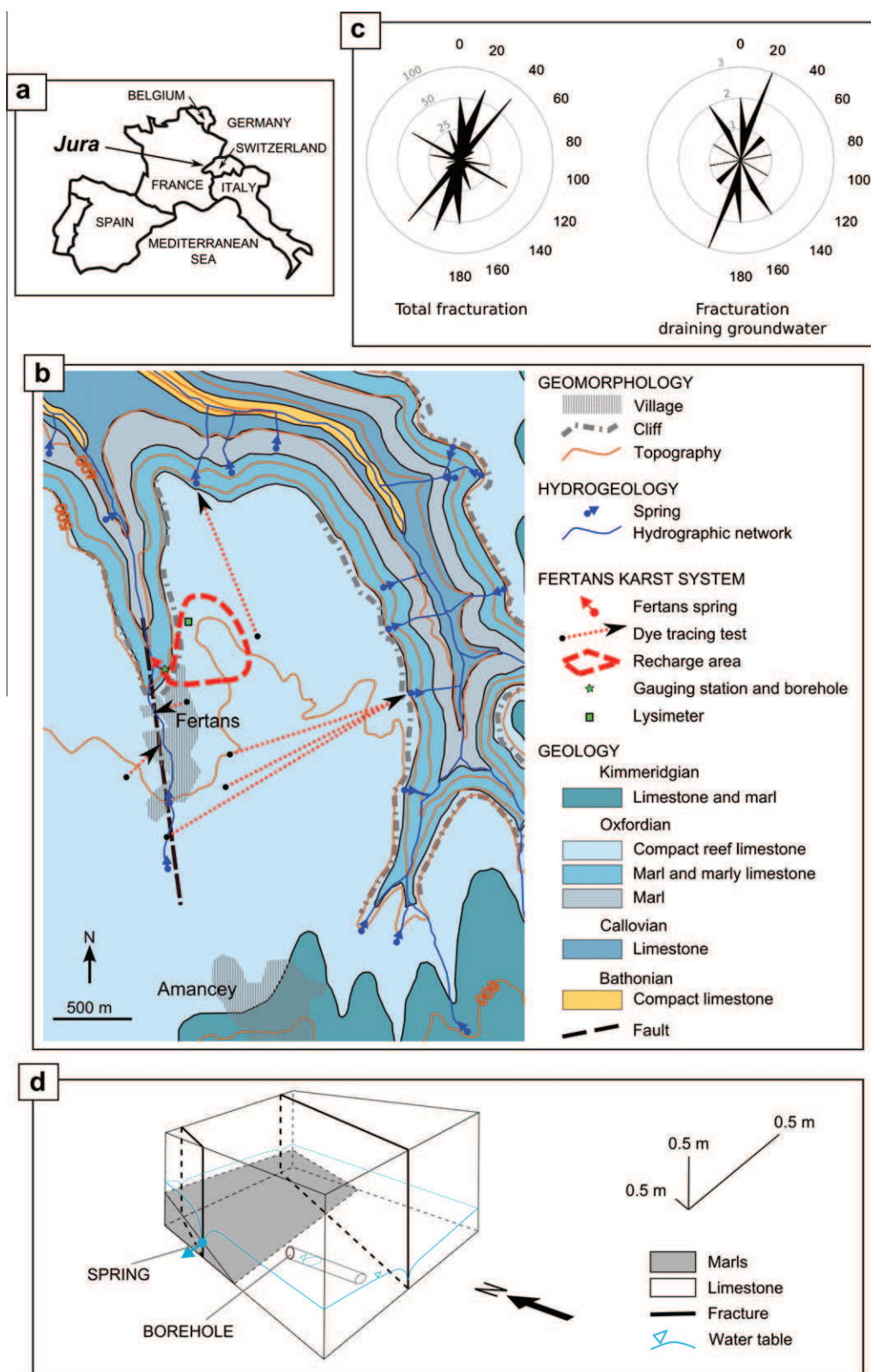


Fig. 1. Experimental site of Fertans karst system in the French Jura (1a), showing the hydrogeological map of the study area (1b) modified from BRGM (1975), the repartition of the fracturation orientation on Fertans cliffs (total fracturation is compared to fracturation draining groundwater) (1c), and the schematic locations of the spring outlet and the borehole relative to the fracture network (1d).

sampling matrix water in the vicinity of the fracture network drained by the Fertans spring. The borehole was 3.5-m-long and was drilled with an angle of 45°. A slug test helped to determine

the hydraulic conductivity K using the Bouwer and Rice (1976) method for unconfined aquifers. A mean value of three replicates gave a K of $8.5 \times 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$.

2.2.2. Hydrochemical measurements

The experimental design in Fig. 1d presents the location of the spring and the borehole, as well as the geometry of the fracture network. In that frame, water sampled at the outlet of the spring and the groundwater in the borehole represent water in drain network and water in the rock matrix, respectively. Sampling of spring water and groundwater in the borehole was performed between March 2009 and April 2010 using automatic samplers (Teledyne ISCO, Lincoln, NE) comprising 24 bottles previously rinsed with distilled water. The sampling frequency was 10 days during low water periods and 4 days during high water periods. Automatic samples were collected every 2 months. At these dates, the samples were completed by hand samplings to analyze HCO_3^- in order to calculate the ionic balances. Major elements were analyzed in the hydrogeology laboratory of the Chrono-Environment team at the University of Franche-Comté (Besançon, France). Analyses of cations were performed using atomic absorption spectrometry (Perkin–Elmer AA 100, Norwalk, CT) with detection limits of 0.01, 0.5, 0.1, and 0.1 mg L^{-1} for Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , and Mg^{2+} , respectively. Anions were analyzed by high-pressure ion chromatography (Dionex DX 100, Sunnyvale, CA) with detection limits of 0.1, 0.05, and 0.1 mg L^{-1} for SO_4^{2-} , NO_3^- , and Cl^- , respectively. HCO_3^- concentrations were measured with a 1% accuracy by acid titration a few hours after sampling. For the hydrochemical conditions, total and carbonate alkalinities can be considered equivalent to those of HCO_3^- ion. All ionic balances calculated on hand sampling were better than 8%, validating water analysis carried out by automatic samplers.

2.2.3. Continuous DOC measurements

Dissolved organic carbon (DOC) was estimated by natural fluorescence continuous measurements, using a field fluorometer (GGUN-FL30, Albillia, Neuchâtel, Switzerland), initially designed for tracer tests to measure dye tracer concentrations in the field (Schnegg, 2003). The field fluorometer is equipped with four optical axes allowing water sample illumination. Four independent light sources at different wavelengths cover the spectrum from UV to red. For DOC measurements, a 370 nm UV LED (suited for Tinopal artificial dye) was used for excitation, and the fluorescence was measured between 440 and 540 nm. These excitation/emission wavelengths are in the range of organic matter fluorescence at high intensities: excitation between 200 and 400 nm, and emission between 300 and 500 nm (Baker, 2001). Measurements were scheduled every 15 min, and the error on the measurement range was estimated to be 8% (Schnegg, 2002).

To calibrate this field fluorometer, Savoy (2007) showed that TOC and natural fluorescence (using GGUN field fluorometer) are linearly related in karst systems. Consequently, we calibrated the fluorescence intensity measured by the field-fluorometer with DOC measurements, carried out using a TOC analyser on water samples enriched with organic matter sampled on the field. The two types of matter used for the enrichment in organic compounds were the soil and manure composted 1 year, which is applied in grassland at the end of the winter. For each set, various dilutions were carried out to obtain a range of DOC concentrations below 9 and 31 mg L^{-1} for the soil and the composted manure, respectively.

DOC was measured using a Shimadzu 5050 carbon analyser in samples filtered at 45 μm and after acidification with HCl at pH between 2 and 2.5. The analyses were performed in the chemistry laboratory of the UTINAM research team at the University of Franche-Comté (Besançon, France).

Fig. 2 shows the calibration curve of the field fluorometer, including two linear relationships delimited by a breakpoint for a 4 mV signal intensity of the field fluorometer. Below 4 mV, the signal intensity was proportional to DOC measurements for the dilution sets of soils and composted manure solutions. Above that

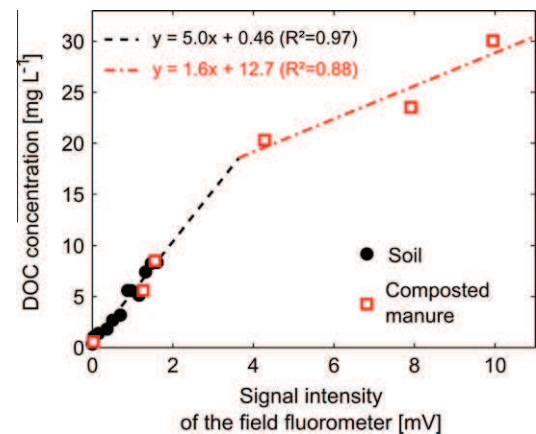


Fig. 2. Calibration of the field fluorometer for DOC measurement.

break-point, the relationship was determined only for composted manure; the slope of the linear regression was lower. Functions used for calibration of the field-fluorometer are given in Fig. 2.

2.2.4. Turbidity measurements

Turbidity was estimated using the field fluorometer (GGUN-FL30, Albillia, Neuchâtel, Switzerland) described above. The wavelength involved is in the red part of the spectrum (600 nm UV LED was used for excitation), so that the light cannot generate fluorescence if a tracer is present in the water (Schnegg, 2003). Standard suspensions of formazine 1, 10, and 100 NTU were used for calibration.

2.3. Field experiment of rainfall simulation on the lysimeter

To characterize the DOC input signal of the karst system, an experimental rainfall simulation was carried out at the top of the lysimeter on 15/04/2010 in the field. Two initial soil moisture conditions were tested: in a dry state, after an 11-day period devoid of significant rainfall (cumulative depth <10 mm), and in a wet state, after soil saturation. For each state, we proceeded as follows. Rainfall was simulated by distilled water volumes of 134 mL successively poured out on the soil. Drainage was collected from the lysimeter plate in 50 mL sampling bottles. DOC and turbidity analyses were carried out using a TOC analyser, and a GGUN-FL30 field fluorometer, respectively (methods are described above). For better readability of the rainfall and drainage data, values were expressed in water depth, dividing water volume by the area of the lysimeter plate (42 × 42 cm). For the dry and wet initial soil moisture conditions, total rainfall and total drainage were 28.7 and 3.6 mm, and 19.1 and 6.9 mm, respectively. This corresponds to drainage coefficient of 12.4% and 36.1%, respectively.

2.4. Data processing and flood event selection

For the period from 01/07/2009 to 05/05/2010, time series of rainfall, potential evapotranspiration, discharge, and DOC at the spring outlet were synchronized at a time step of 1 h. To assess the response of the system, we partitioned the time series into flood events. To reduce the influence of initial hydric conditions on the hydrological response of the system, we selected flood events according to two criteria: (i) the depth of the rainfall event was greater than 10 mm and/or (ii) the spring discharge increased by more than 2 L s^{-1} . Nineteen rainfall events were selected with rainfall depth between 7 and 41.1 mm, and a DOC transport between 0.7 and 28.3 kg. Table 1 presents the main hydrological characteristics of each event.

Table 1

Main characteristics of flood events (sorted by increasing initial discharge for each calibration and validation set: events 1–10, and 11–19, respectively – see Table 3).

Event number	Date	Antecedent lag for a rainfall event > to 10 mm (days)	Rainfall depth (mm)	Maximum rainfall intensity over 1 h (mm h ⁻¹)	Initial discharge (L s ⁻¹)	Peakflow (L s ⁻¹)	Flow volume (m ³)	DOC transport (kg)
1	01/05/2010	3.3	20.8	3.2	0.1	0.6	32	0.7
2	23/07/2009	5.3	18.8	8.3	0.1	3.4	64	1.7
3	01/11/2009	9.7	25.4	4.8	0.2	4.9	288	6.4
4	03/09/2009	1.5	21.9	7.5	0.2	4.9	322	7.1
5	14/11/2009	3.3	15.4	7.0	0.5	4.9	325	4.2
6	29/12/2009	4.5	41.1	5.4	0.9	4.9	1022	25.3
7	09/11/2009	1.5	20.0	2.0	1.0	4.9	865	15.0
8	15/11/2009	0.3	7.0	1.2	1.9	4.2	424	5.0
9	01/01/2010	1.5	11.6	2.6	1.9	3.8	448	10.9
10	19/02/2010	4.2	13.8	2.8	4.0	4.9	658	14.9
11	01/09/2009	11.4	15.0	6.8	0.1	1.6	30	1.0
12	02/09/2009	1.4	17.7	6.8	0.1	4.7	72	2.1
13	16/07/2009	2.2	23.8	4.6	0.1	3.4	123	3.3
14	16/02/2010	4.2	20.8	3.0	0.5	4.9	841	21.4
15	07/11/2009	1.3	11.4	2.8	0.7	4.9	379	6.9
16	03/11/2009	0.2	20.8	2.6	1.0	4.9	718	14.0
17	22/02/2010	14.6	20.0	3.0	1.0	4.9	729	16.4
18	25/02/2010	10.5	12.4	2.8	1.9	4.9	543	11.7
19	22/12/2009	4.3	35.4	2.6	2.4	4.9	1268	28.3

2.5. Numerical modelling

2.5.1. Model presentation

2.5.1.1. Structure. The model aims at simulating the discharge as well as the concentration of non-conservative tracers during flood events. Structure and parameters of the conceptual model are presented in Fig. 3 and Table 2. The model is based on a classical karst model composed of three connected reservoirs: SOIL that recharges the aquifer partitioned into a DIFFUSE reservoir (slow response in the low permeability rock matrix) and a CONDUIT reservoir (fast response in the transmissive fracture network). This modelling approach was recently described and tested with good performances on rainfall–discharge data of various sites in France (Fleury et al., 2007; Moussu et al., 2011; Tritz et al., 2011).

The temporal variation of solute concentration in a reservoir is simulated using a mixing model including a degradation rate. To take into account the retardation factor of the solute (i.e. the delay generated partly by sorption processes), we added a DELAY reservoir below the SOIL reservoir (see Fig. 3). This DELAY reservoir concerns solute transport only, buffering the solute velocity relative to the water velocity.

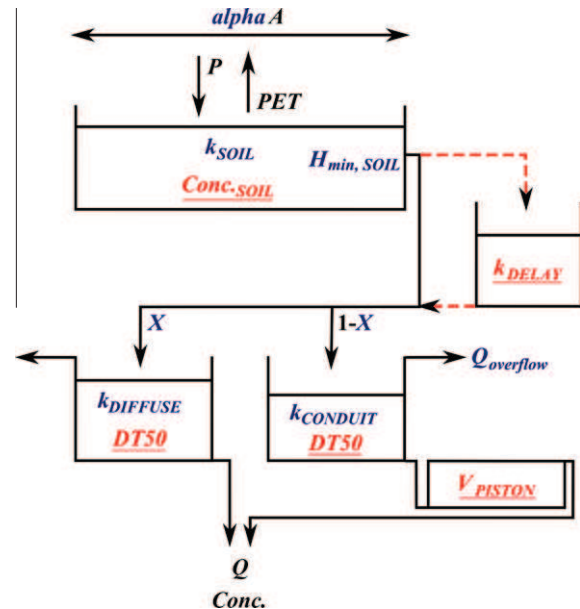
The volume of water stored, called V_{PISTON} , was added to the basic model to simulate the arrival of pre-event water (i.e. water initially stored in the system and drained by piston-type flows) before the arrival of event water (i.e. recently infiltrated rainwater). This storage has a siphon structure and represents the saturated zone in the CONDUIT. It is drained at the beginning of the event, without being diluted by event water in the CONDUIT. Consequently, hydrograph simulations are not affected by V_{PISTON} .

The overflow parameter $Q_{overflow}$ limits the water stored in the DIFFUSE and CONDUIT reservoirs, and consequently aims at limiting peakflows.

The variability of the recharge area is simply controlled by α as a factor of the maximum recharge area A . Using α as a threshold for different contributions of the recharge area introduced non-linearity in flow and transport.

2.5.1.2. Governing Equations. Each reservoir has one input V_{in} (L³) and one output V_{out} (L³). The volume of water stored, V , in the reservoir is obtained using the continuity equation:

$$\frac{dV}{dt} = V_{in} - V_{out} \text{ with } V_{out} = k \cdot V \quad (1)$$

**Fig. 3.** Conceptual model showing parameters for flows in blue, and parameters for solute transport in red (underlined).

where k (T⁻¹) is a constant characterizing the recession curve of the reservoir. In this basic model, the temporal change of concentration of dissolved substances C (M L⁻³) in the DIFFUSE and CONDUIT reservoirs is simulated using a mixing model including a degradation rate λ (T⁻¹). This rate is based on a linear law, allowing λ to be expressed as a function of the half-life $DT50$ (T):

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_{in} \cdot V_{in}}{V} - \frac{C \cdot V_{out}}{V} - \lambda \cdot C \text{ with } \lambda = \frac{0.693}{DT50} \quad (2)$$

where C_{in} (M L⁻³) is the concentration of the input water.

2.5.1.3. Parameters. The model needs a total of 11 parameters that may be imposed or calibrated. They are summarized in Table 2. The model input is the rainfall, and the outputs are a simulated hydrograph and chemograph, which were compared to the observed ones to test model performances. The model needs four initial conditions: (i) initial SOIL storage, estimated according to antecedent

Table 2

Description and calibration value of the model parameters.

Parameter name	Reservoir	Signification	Calibration value ^b
α^a	all	Contribution of the recharge area (-)	7% (low) 100% (high)
k_{SOIL}^a	SOIL	Recession coefficient (-)	0.30 (low) 0.09 (high)
$H_{min, SOIL}^a$	SOIL	Minimum storage for recharge (mm)	14
X^a	DIFFUSE and CONDUIT	Partition coefficient between DIFFUSE and CONDUIT reservoirs (-) expressed as the contribution of DIFFUSE	41%
$k_{DIFFUSE}^a$	DIFFUSE	Recession coefficient (-)	0.03
$k_{CONDUIT}^a$	CONDUIT	Recession coefficient (-)	0.70
V_{PISTON}^a	PISTON	Total volume of pre-event water (m ³)	30 (low) 200 (high)
$Q_{overflow}$	DIFFUSE and CONDUIT	Maximum spring discharge due to overflow (L s ⁻¹)	4.9
$Conc_{SOIL}^a$	DIFFUSE and CONDUIT	Tracer concentration in recharge water (from SOIL) (mg L ⁻¹)	18
$DT50$	DIFFUSE and CONDUIT	Half-life of the tracer (days)	9
k_{DELAY}^a	DELAY	Recession coefficient (for tracer only) (-)	0.70

^a Indicates the calibrated parameters.^b When low and high conditions are indicated, it refers to baseflow <0.4 and ≥ 0.4 L s⁻¹, respectively.

rainfall level, (ii) initial DIFFUSE storage, calculated from baseflow value, (iii) initial CONDUIT storage, equalling zero (water initially stored in the conduit is localized in the PISTON volume), and (iv) initial spring concentration, equalling CONDUIT, which equals DIFFUSE concentration.

2.5.2. Application on the study site

2.5.2.1. Sensitivity analysis. A sensitivity analysis was carried out on a single peak flood event (event 15 in Table 1) in order to assess model behaviour and to identify the parameters that should be calibrated or imposed. The parameters' sensitivity for discharge simulations has been largely investigated (Moussu et al., 2011). Thus, in this paper, we focused the sensitivity analysis on parameters controlling solute concentrations: V_{PISTON} , $Conc_{SOIL}$, k_{DELAY} , and $DT50$. For each of these four parameters, several DOC simulations were tested for differences of $\pm 10\%$, $\pm 25\%$, and $\pm 50\%$ around the calibrated value. Results are plotted in Fig. 4 and are interpreted as follows: the fewer the differences in the simulation, the less sensitive the parameter. Concerning V_{PISTON} , its increase limited the dilution by event water and increased the DOC peak. Concerning the other parameters, a decrease led to (i) a decreased DOC peak for $Conc_{SOIL}$, (ii) a higher delay of DOC peak associated to a buffered effect for k_{DELAY} , and (iii) a decreased concentration for $DT50$. Globally, sensitivity increased from $DT50$, k_{DELAY} , V_{PISTON} , to $Conc_{SOIL}$. As expected, the two most sensitive parameters controlled the dilution of the tracer in the model reservoirs, whereas the less sensitive parameters controlled the shape of the chemograph only.

2.5.2.2. Parameterization. From results of previous works and of the sensitivity analysis, four parameters were estimated: $k_{DIFFUSE}$ and $k_{CONDUIT}$ using recession hydrograph analysis, $Q_{overflow}$ using hydrograph analysis, and $DT50$ from laboratory experiment carried out by Batiot (2002). Finally, seven parameters needed to be calibrated: α , k_{SOIL} , $H_{min, SOIL}$, X , V_{PISTON} , $Conc_{SOIL}$, and k_{DELAY} . Even though the DOC signal was measured in drainage water, we nevertheless chose to calibrate $Conc_{SOIL}$ because of its high sensitivity in the model. The two initial conditions for discharge and concentration are data measured at $t = 0$. Regarding the variability of the hydrological response according to groundwater storage, a low and a high water period were considered for simulations. The chosen baseflow threshold for low and high periods corresponds to a calibrated value equal to 0.4 L s⁻¹. Only α , k_{SOIL} , and V_{PISTON} were significantly different between these two periods.

2.5.2.3. Calibration strategy. The model applied on the Fertans karst system runs on an hourly time step. To assess the model performances for all events, the 19 flood events were randomly split between a 10-event set for calibration (events 1–10 in Table 1) and a 9-event set for validation (events 11–19 in Table 1). A collective calibration procedure was carried out on the calibration set, with firstly, an optimisation of the discharge simulation using Nash–Sutcliffe's coefficient of efficiency NS, and secondly, an optimisation of the chemograph simulation using the determination coefficient R^2 . For collective calibration, the NS criterion for N events is expressed according to Chahinian et al. (2006) as follows:

$$NS = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} (Q_{Oij} - Q_{Sij})^2}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} (Q_{Oij} - \bar{Q})^2} \quad (3)$$

where j is an index representing the time step in a flood event i ($1 \leq j \leq n_i$); n_i , the number of time steps in the flood event i ; Q_{Oij} , the observed discharge at time j in the flood event i ; Q_{Sij} , the simulated discharge at time j on the flood event i ; and \bar{Q} , the mean value of all measured discharge of all flood events. NS criteria range between $-\infty$ and 1, with 1 signifying a perfect fit between simulated and observed hydrograph, and with negative values signifying that the arithmetic mean of the observed hydrograph is a better estimate than the simulated hydrograph. We considered in this study that a 0.8 value corresponded to good model performances.

3. Results

The first three sub-sections present results from field measurements using hydrodynamic and hydrochemical approaches. These experimental results served as the basis of the modelling approach whose results are presented in the last sub-section and which served to verify the main hypothesis about infiltration and transport processes.

3.1. Input signal of the karst system

At the event time scale, the input DOC signal in the system was characterized using rainfall simulation on the lysimeter under dry and wet initial soil moisture conditions. Experimental results are presented in Fig. 5 with, from top to bottom, rainfall, drainage flow-rates, and DOC and turbidity measurements in drainage water. First, comparing dry and wet states, we observed a three-fold

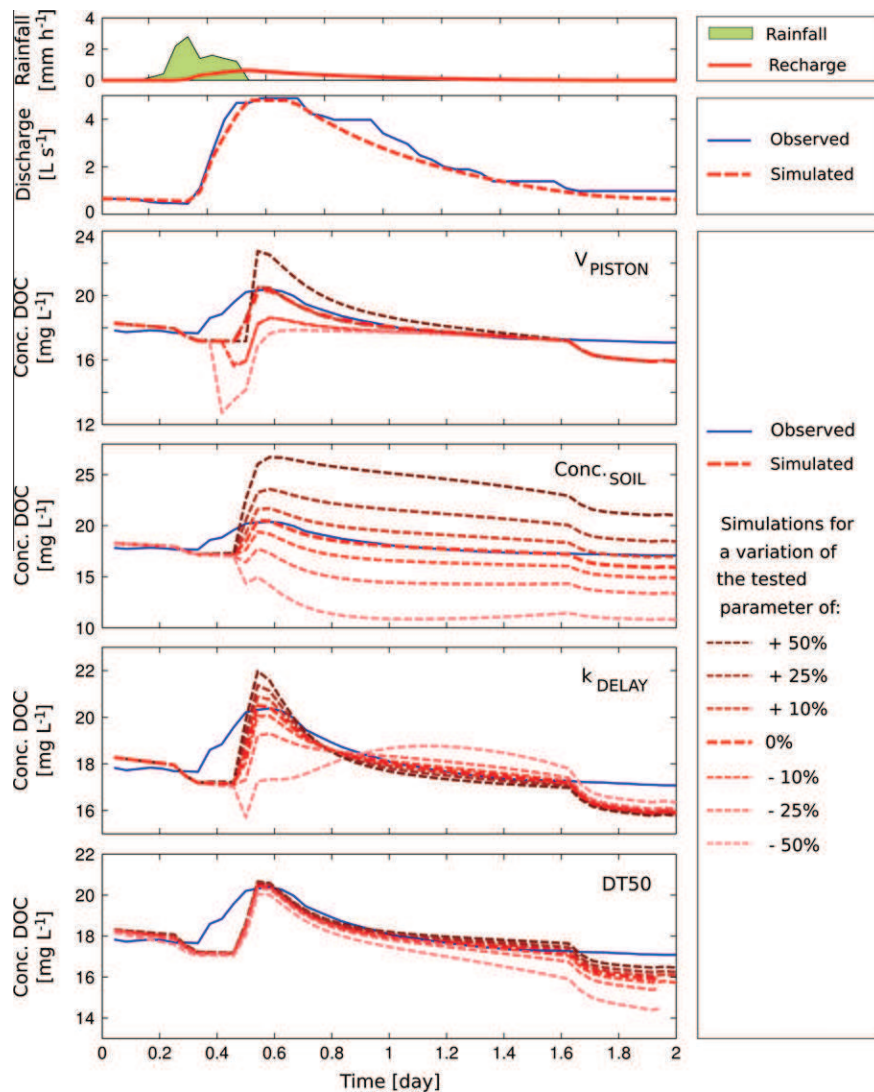


Fig. 4. Sensitivity analysis on a single peak flood event for parameters controlling transport: V_{PISTON} , $Conc_{SOIL}$, k_{DELAY} , and $DT50$ (see Table 2 for parameter description).

higher drainage coefficient under wet conditions (12.4% and 36.1%, respectively), illustrating the influence of the initial soil moisture state on the hydrodynamic response of soil infiltration. Then, unlike drainage flow-rates, DOC signal appeared similar and stable for the dry and the wet state, with constant values of 9.4 and 9.9 $mg\ L^{-1}$, respectively. Finally, turbidity signal decreased before reaching a plateau at about 7 NTU. This decrease seemed higher under wet conditions, when both macro- and micro-porosity were saturated.

3.2. Hydrological response of the spring

The influence of initial hydrological conditions on flows and transport was characterized at the flood event time scale. Fig. 6 presents the response of the system for flows and transport vs. rainfall depth for the selected flood events. We hypothesized that the variability of the hydrological response could be generated by two types of hydrological conditions: soil saturation state and groundwater storage. To assess the role of both conditions, we tested firstly an indicator of the soil saturation state (Fig. 6a): the time lag for antecedent rainfall depth greater than 10 mm (below or above 3 days). Secondly, we tested an indicator of the initial groundwater storage (Fig. 6b): the initial discharge or baseflow

(below or above $0.4\ L\ s^{-1}$). Results showed no relationships between the soil saturation state and the hydrological response, meaning that the variability of the hydrological response at Fertans is not controlled by the soil saturation state, as commonly observed in catchment hydrology. In contrast, baseflow was a pertinent indicator to differentiate two levels of response intensities. For a rainfall depth between 15 and 25 mm, the flow volume was at least three-fold higher in periods of high water.

3.3. Transport processes

3.3.1. Contrasted hydrochemical responses in drain and matrix

The hydrochemical approach was used to characterize water origin during low water periods and flood events in order to identify the drain and matrix contributions for transport processes. A principal component analysis (PCA) was performed using water samples collected at the outlet of the spring and in the borehole, called drain and matrix waters, respectively. Fig. 7 presents the PCA variables and observations. Regarding variables, Mg^{2+} was well correlated with SO_4^{2-} and F^- and was negatively correlated with NO_3^- and Ca^{2+} . These variables outline a first axis on Factor 1 of water transit time, increasing from NO_3^- towards Mg^{2+} , which are indicators of fast infiltration and high mineralization, respectively.

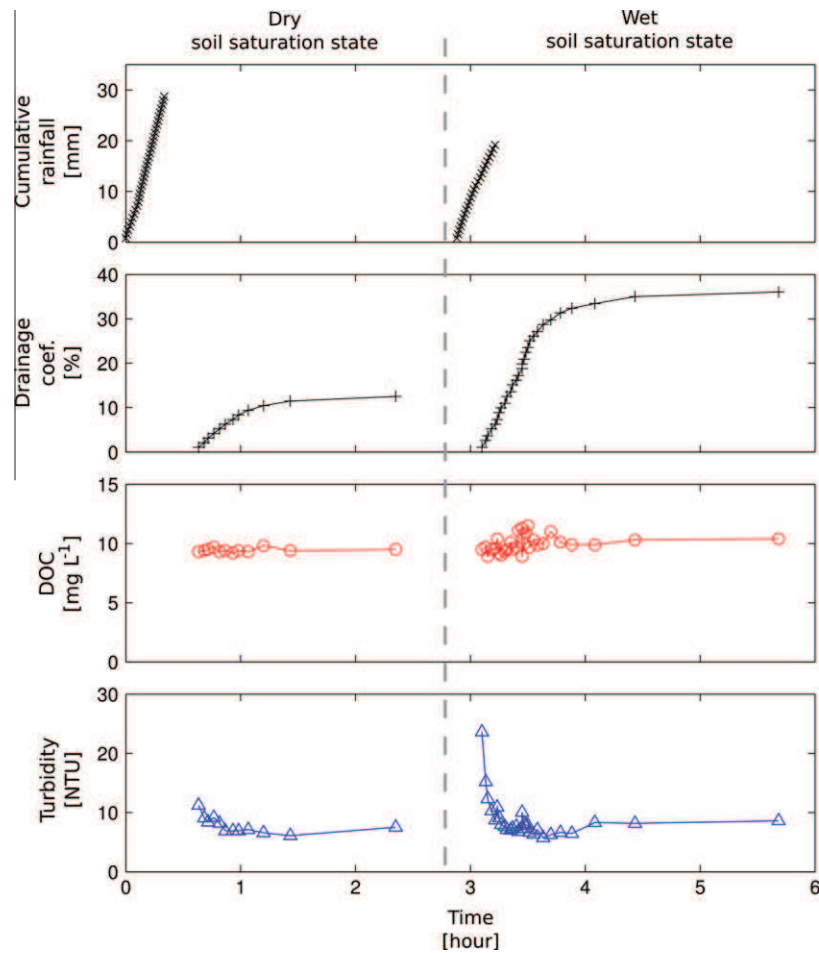


Fig. 5. Soil drainage pattern under experimental rainfall simulation at dry and wet initial soil water saturation states. From top to bottom, cumulative rainfall, drainage coefficient (cumulative drainage/maximum of cumulative rainfall), dissolved organic carbon (DOC), and turbidity.

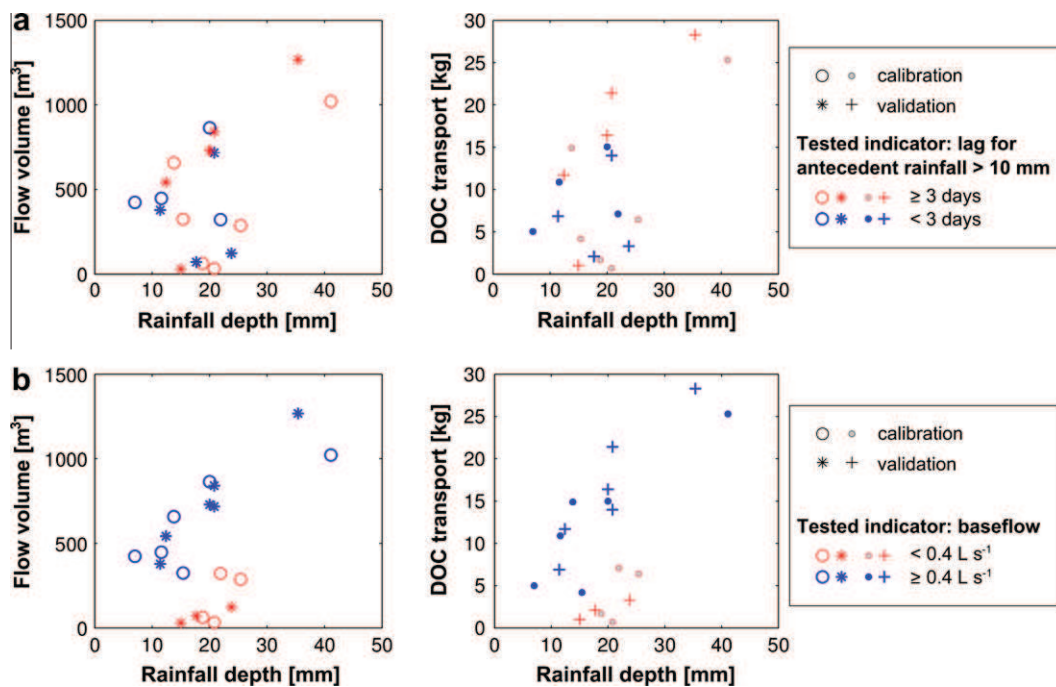


Fig. 6. Flood event characteristics showing flow volume and DOC transport vs. rainfall depth, in terms of two initial hydric conditions: the lag time for antecedent rainfall above 10 mm (6a) and the baseflow (6b).

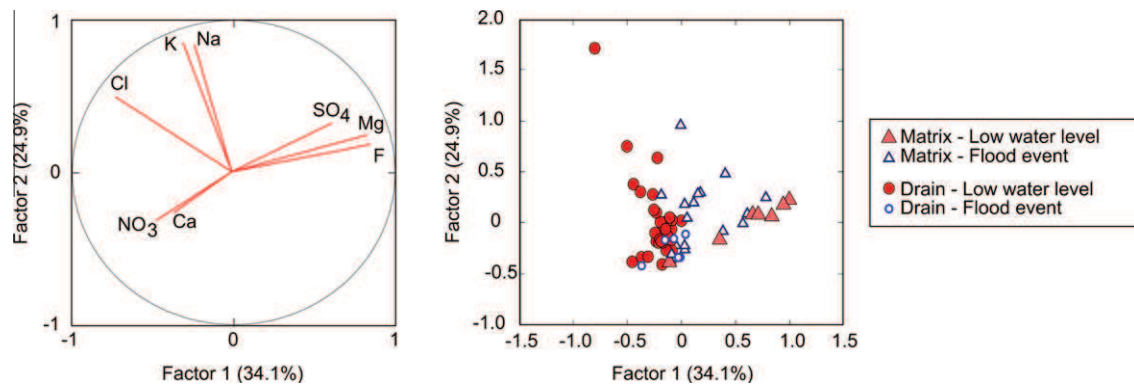


Fig. 7. Plot based on principal components analysis of hydrochemical sampling from borehole (matrix) and spring (drain).

A third group, on Factor 2, shows that Na^+ and K^+ were well correlated and had a nearly independent pattern compared to tracers determining Factor 1. Na^+ and K^+ represent a shallow origin of the water since they come from anthropogenic activities. Regarding PCA observations, Fig. 7 shows the water stage for drain and matrix: low water levels in red and flood events in white¹. During periods of low water, matrix waters are aligned on Factor 1, showing a high mineralization in deep layers, whereas drain waters are aligned on Factor 2, showing a more superficial origin with fast infiltration. Hence, matrix and conduit display independent hydrochemical responses. During flood events, matrix waters are a mixing of mineralized and shallow waters, and the hydrochemical signals of drain and matrix converge towards shorter transit times.

3.3.2. Transport dynamics during flood events

To characterize the main infiltration and transport processes during flood events, the spring response after a single short rainfall event was studied for various parameters: rainfall, discharge, temperature, electrical conductivity, DOC, and turbidity (Fig. 8). Various delays in the hydrological and hydrochemical responses (shown by vertical dashed lines) revealed flow types. Firstly, when discharge increased, response was delayed by about 1 h for electrical conductivity, DOC, and turbidity. This first phase may be attributed to pre-event water, initially stored in the system, and drained via piston-type flows. Secondly, we observed a trough of temperature and electrical conductivity, and a turbidity peak in phase with the discharge peak. This shows that flood peaks were generated by the arrival of freshly infiltrated rainwater with a large flux of suspended matter. Finally, DOC peak was delayed 2 h from discharge peak, after the end of the electrical conductivity trough and turbidity peak, i.e. after the fresh water transit. For this last phase, we may hypothesize that the delayed DOC transport is mainly due to degradation and/or retardation as a consequence of sorption processes, which strongly affect organic compounds.

3.3.3. Application of the numerical conceptual model

For calibration and validation sets, performance criteria are presented in Table 3: NS criterion on discharge was 0.86 and 0.85, respectively, and R^2 criterion on DOC concentration was 0.4 and 0.36, respectively. The calibration and validation results presented in Table 3 show good accuracy on hydrograph and chemograph simulation, considering multiple hydrological conditions. For each flood event of calibration and validation sets, Fig. 9 shows a comparison between observed and calculated spring flow volume and DOC transport. There was a good fit between observed and simulated flow volumes and transport for all events, meaning that the

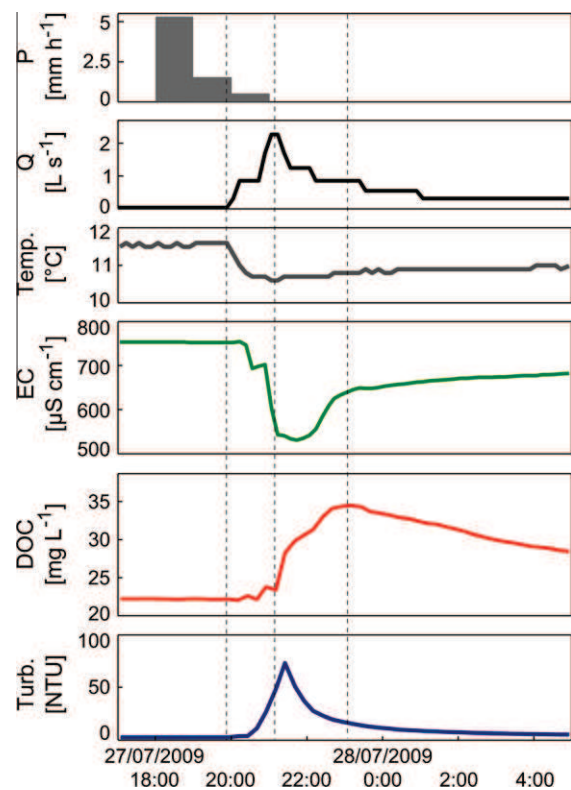


Fig. 8. Hydrological response of the system after a short duration rainfall; with rainfall P , spring discharge Q , water temperature Temp. , electrical conductivity EC , dissolved organic carbon concentration DOC , and turbidity Turb.

model was able to simulate water balance and DOC budget at the time scale of the flood event. Two simulation examples are presented in Fig. 10, for low and high water periods. There was a good fit between observed and simulated discharge, as for DOC concentration, in two cases: a response of low intensity during intermittent rainfalls in low water period (top of Fig. 10), and a response of high intensity in high water period.

4. Discussion and conceptual model

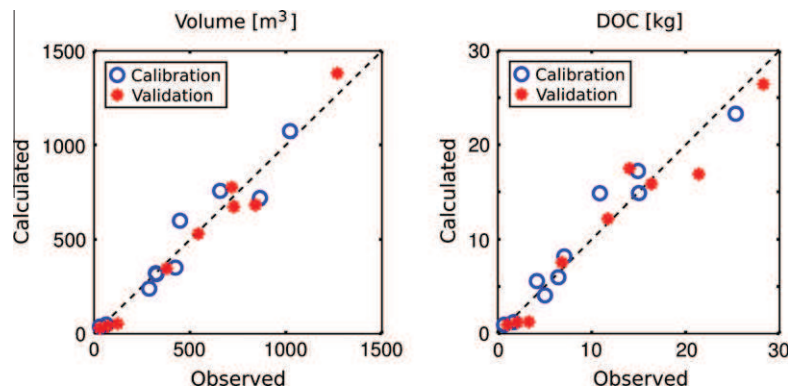
From the results of the hydrochemical and hydrodynamic approaches, we can design the structure of the karst system and outline the main infiltration and transport processes during flood events. The hydrological conceptual scheme (Fig. 11) summarizes water flows from each compartment involved, and the transfer

¹ For interpretation of color in Figs. 1–11, the reader is referred to the web version of this article.

Table 3

Performance criteria for calibration and validation sets.

Calibration and Validation sets	Event numbers	NS criterion on hydrograph simulations (-)	R^2 criterion on DOC concentration simulations (-)
Calibration	1–10	0.86	0.40
Validation	11–19	0.85	0.36

**Fig. 9.** Results of model calibration and validation for simulations of spring flow volume and DOC transport; the dotted line shows the equation $x = y$.

processes that link them. The good modelling results validated the main hypothesis about the hydrogeological behaviour presented in this scheme.

4.1. Variability of the recharge area

The hydrological response of the system varied according to the initial groundwater storage (Fig. 6b). The initial soil saturation state had no effect on this variability (Fig. 6a), meaning that the soil storage capacity was not high enough to influence the variability of the recharge flows. Regarding the gap in hydrological response according to low and high water periods (corresponding to baseflow level in Fig. 6b), we assumed that the variability of the hydrological response was mainly due to the recharge area variation. This explanation is likely in karst hydrology, where surface and groundwater interbasin flows depend on the hydraulic connectivity state (Bailly-Comte et al., 2009). In the case of conduits with a siphon-type structure, the recharge area could be smaller when the hydraulic connectivity is low, i.e. when the baseflow is low. This functioning is illustrated in Fig. 11. The modelling approach confirmed our hypothesis, given large variations of the recharge area from 7% to 100% (regarding α parameter in Table 2) between low and high water periods.

4.2. Mixing and transfer functions of the soil cover

Experimental results (Fig. 5) showed that the DOC signal in drainage water was stable (about 9.5 mg L^{-1}) during a simulated rainfall event, independently of the soil moisture conditions, which give contrasted drainage flow-rates. At the same time, the turbidity signal illustrated the chronology of a first drainage of the macroporosity, which provides more particles than the following drainage of the microporosity, which is better filtered. This functioning shows a mixing function of the soil, even for a 15-cm-deep soil cover. This agrees with results of Perrin et al. (2003), who observed this functioning on water isotopic data in a Swiss Jura karst system. Modelling results showed that the soil reservoir partly controls water transfer in the unsaturated zone. The recession coefficient k_{SOIL} decreased from 0.30 to 0.09 between low and high water periods, showing a faster transfer in the soil cover when the saturated zone is deeper. This may be explained by a higher hydraulic

gradient in the unsaturated zone if the saturation degree remains relatively homogeneous on the whole recharge area. But since the recharge area varies according to low and high water levels, a likely explanation is that this difference reflects the variation of the mean soil hydraulic properties of the recharge area between a low and a high water period: between a small recharge area with mainly highly permeable formations (deep permeable soils in doline), and a large recharge area with mainly moderately permeable formations (thin soils covering a less fissured rock), respectively. Finally, our results showed that soil could play an important role on recharge velocity according to hydrological conditions. We suppose that this is especially true under oceanic to mountain climate, where soils are often thicker than in other climate zone, like the Mediterranean. This point should be highlighted since most studies on karstic groundwater resources (e.g. review of Bakalowicz, 2005) disregarded the role of soil on infiltration processes.

4.3. Dual porosity scheme in karst systems

The hydrochemical evolution of drain and matrix waters in low water periods and during flood events (Fig. 7) showed strong relationships between both reservoirs. During low water levels, the signal between drain and matrix contrasted, with a higher water mineralization in the matrix, and a more superficial origin in the conduit. This pattern is commonly observed during steady-state hydraulic conditions in aquifers with dual porosity such as karst (Hunkeler and Mudry, 2007). But during flood events, when infiltration occurs, both signals converged, showing a mixing process. As this convergence appears at an intermediate level between the two end-members defined for drain and matrix waters during low water periods, it shows interestingly that drain/matrix exchanges occur in the two directions from drain to matrix as well as from matrix to drain. Charmoille et al. (2009) studied these exchanges at the local scale in a fractured aquifer with variable hydraulic conductivities. They showed that, during water-table rise, the low-permeability matrix contributed to the refilling of the permeable faults and to the mixing of the waters by dynamic flows in the direction opposite to the local hydraulic gradient.

Matrix and drains split total infiltration into slow and fast infiltrations, leading to a baseflow and a quickflow component, respectively. But, as observed by the hydrochemical approach, both

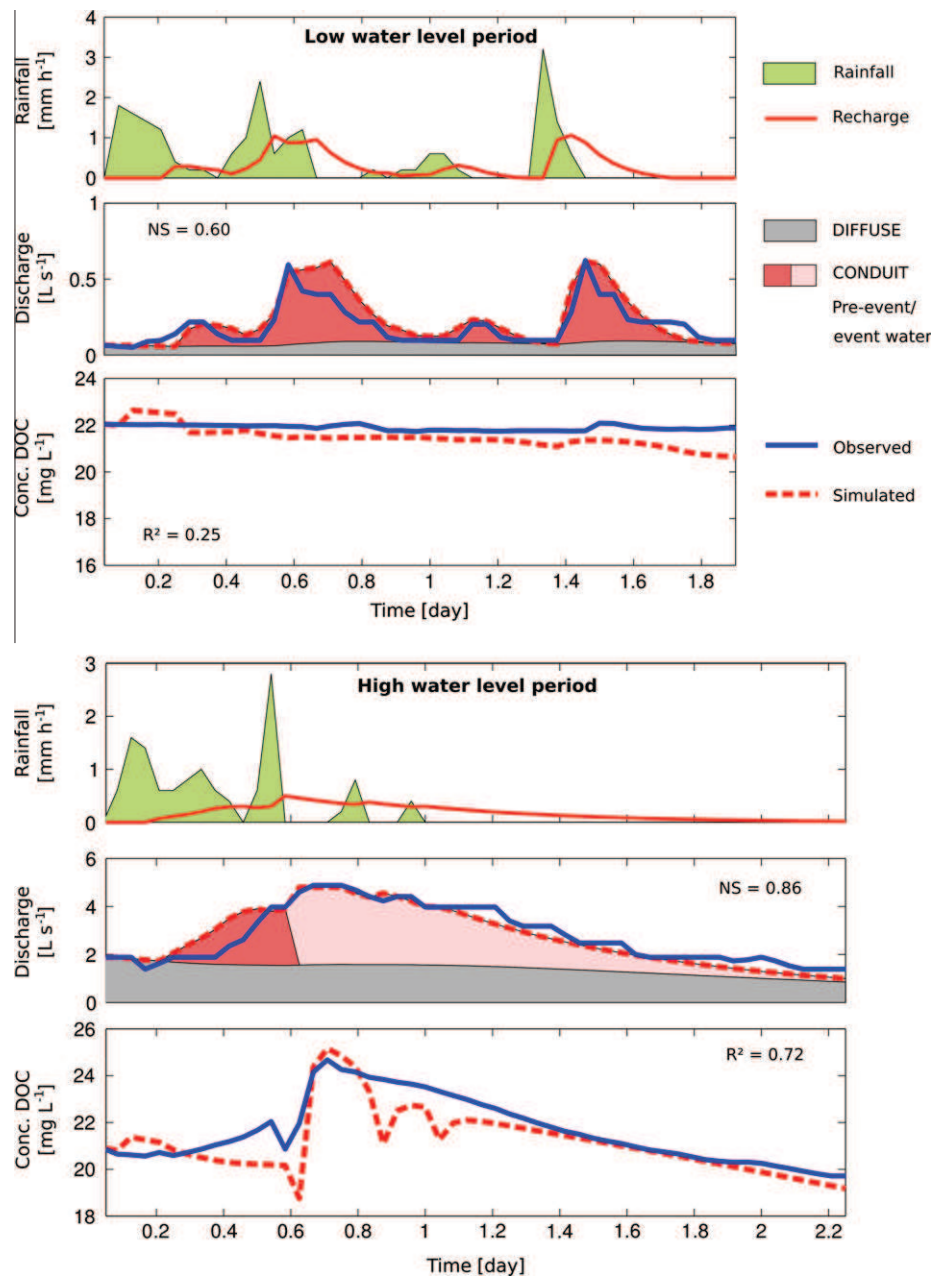


Fig. 10. Simulation examples in low and high water periods.

components contributed to flood events. The modelling approach allows one to quantify matrix and drain contributions of the DIFFUSE and CONDUIT reservoirs, respectively. Regarding the partition coefficient (X in Table 2), the model shows that about 41% of the recharge (effective rainfall) corresponds to diffuse infiltration and storage in the rock matrix, and that 59% corresponds to fast infiltration via the conduit network. The contribution of diffuse infiltration seems to be smaller than in larger scale karst systems in France like the Durzon spring (57–81%, Tritz et al., 2011) or the Fontaine de Vaucluse (63%, Fleury et al., 2007). This may be due to a scale effect linked to the thickness of the saturated zone of such deeper karst systems.

4.4. Contributions of pre-event and event waters

Pre-event water contribution varied greatly according to rainfall intensities and initial storage. This variability is illustrated by both

examples in Fig. 10. For the event in wet period (bottom of Fig. 10), pre-event water represented 20% of total flood volume before the DOC peak generated by the arrival of rainwater in conduits. In this case, piston-type flows are a minor process relative to fast infiltration in conduits. For the event in dry period (top of Fig. 10), the DOC signal remained flat, due to a contribution of pre-event water only. In the latter case, 100% of flood water is pre-event water drained by piston-type flows without dilution effect by infiltrated rainwater. This functioning illustrates the influence of the saturated zone thickness on the spring hydrochemical variations during flood events.

4.5. Transport processes

Delayed hydrological signals of discharge, electrical conductivity, DOC, and turbidity allowed the main flow-types to be differentiated during a flood event (Fig. 8). Regarding turbidity, Pronk et al.

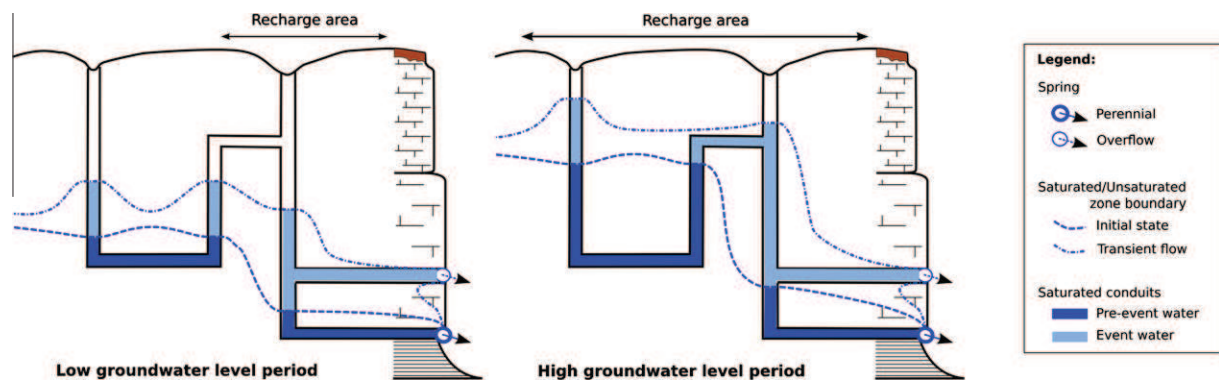


Fig. 11. Functioning of the Fertans spring according to low and high initial groundwater level conditions.

(2006) stated that the turbidity peak has two possible origins: (i) an autochthonous or pulse-through turbidity component that mobilizes sediments from fractures inside the system before the arrival of freshly infiltrated water from soil zone, (ii) an allochthonous or flow-through turbidity component enriched in DOC. For the Fertans karst system, the allochthonous component seems most probable because the turbidity peak is in phase with the arrival of fresh water and because DOC starts to increase at the same time.

Regarding the DOC signal, good model performances validated the use of an empirical retardation factor (k_{DELAY}) to simulate the delayed DOC peak. Simulations showed that the retardation processes, due mainly to sorption mechanisms, notably in the soil cover, play a significant role in solute transport. From simulation results, we may hypothesize that this process – often disregarded in the literature – partly explains the delayed DOC peak observed on various fractured and karstified sites (Pronk et al., 2006, 2009; Charlier et al., 2010a). As mentioned by Pronk et al. (2009), this is coherent with a lower transport velocity of solutes (DOC) compared to particles and colloids (turbidity) in karst media (Göppert and Goldscheider, 2008).

Regarding the degradation rate, a first-order decay as a function of the half-life (DT_{50}) appears to be adapted to simulations at the flood event time scale. According to the degradation curve established by Batiot (2002), this linear law is valid for short periods of several days. But for longer periods, an exponential law will be needed. Finally, our approach showed the mixing model can correctly simulate transport of non-conservative solutes.

5. Conclusion

The aim of the study was to establish the hydrogeological functioning of a small karst system and to develop a lumped model to simulate flows and transport of non-conservative solutes. The main originalities of our study are (i) the use of DOC continuous measurements to better characterize flow and solute transport processes during flood events of various intensities, and (ii) the integration of solute transport (degradation and retardation processes) in a hydrological conceptual model devoted to karst systems. This is an important issue that highlights the various contributions of soil cover, rock matrix, and conduit to spring flows during flood events.

In this study, we coupled hydrodynamic and hydrochemical approaches to improve the understanding of karst infiltration and transport. Based on experimental and modelling results, we built a conceptual model of water infiltration and DOC transport. Results showed that the spring response varied according to the initial groundwater storage. This was interpreted as a variation of the recharge area due to the level of hydraulic connectivity in the unsaturated zone. Soil cover appears to play an important role of

mixing and transfer for the recharge water, meaning that it cannot be neglected in karst studies in temperate climate. Simulations results showed that about 60% of the recharge water is rapidly infiltrated via the conduit network, and that contributions of pre-event water in full conduits vary greatly according to the hydrological conditions. Consequently, the fast infiltration of event water appears to be a main process in high water periods, whereas total discharge of some flood events during low water periods is mainly composed of pre-event water via piston flow-type processes. Finally, this study shows the mixing model can simulate solute transport correctly, taking into account degradation and retardation processes.

Acknowledgments

Many thanks to Bruno Regent and Nicolas Foraz for their help with field works. We also thank Myriam Euvrard for the TOC analysis.

References

- Bailly-Comte, V., Jourde, H., Pistre, S., 2009. Conceptualization and classification of groundwater–surface water hydrodynamic interactions in karst watersheds: case of the karst watershed of the Coulazou river (southern France). *J. Hydrol.* 376, 456–462.
- Bakalowicz, M., 2005. Karst groundwater: a challenge for new resources. *Hydrogeol.* 13, 148–160.
- Baker, A., 2001. Fluorescence excitation–emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environ. Sci. Technol.* 35, 948–953.
- Batiot, C., 2002. Étude expérimentale du cycle du carbone en régions karstiques. Apport du carbone organique et du carbone minéral à la connaissance hydrogéologique des systèmes. PhD thesis, University of Avignon, Avignon, France.
- Batiot, C., Emblanch, C., Blavoux, B., 2003. Carbone organique total (COT) et Magnésium (Mg^{2+}): deux traceur complémentaires du temps de séjours dans l'aquifère karstique. *CR Geosci.* 335, 205–214.
- Bonacci, O., 2001. Analysis of the maximum discharge of karst springs. *Hydrogeol.* 9, 328–338.
- Bouwer, H., Rice, R.C., 1976. A slug test for determining hydraulic conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells. *Water Resour. Res.* 12 (3), 423–428.
- BRGM, 1975. Geological Map of Quingey at 1:50 000 Scale, 529, BRGM (Ed.), Orléans, France.
- Butscher, C., Huggenberger, P., 2008. Intrinsic vulnerability assessment in karst areas: a numerical modeling approach. *Water Resour. Res.* 44 (W03408). <http://dx.doi.org/10.1029/2007WR006277>.
- Cacas, M.C., Ledoux, E., de Marsily, G., Tilie, B., Barbreau, A., Durand, E., Feuga, B., Peaudercerf, P., 1990. Modeling fracture flow with a stochastic discrete fracture network model: calibration and validation. 1. The flow model. *Water Resour. Res.* 26, 479–489.
- Celle-jeanton, H., Emblanch, C., Mudry, J., Charmoille, A., 2003. Contribution of time tracers (Mg^{2+} , TOC, $\delta^{13}C_{TDIC}$, NO_3^-) to understand the role of the unsaturated zone: a case study – Karst aquifers in the Doubs valley, eastern France. *Geophys. Res. Lett.* 30 (6), 1322.
- Chahinian, N., Moussa, R., Andrieux, P., Voltz, M., 2006. Accounting for temporal variation in soil hydrological properties when simulating surface runoff on tilled plots. *J. Hydrol.* 326, 135–152.
- Charlier, J.-B., Bertrand, C., Binet, S., Mudry, J., Bouillier, N., 2010a. Use of continuous measurements of dissolved organic matter fluorescence in groundwater to

- characterize fast infiltration through an unstable fractured hillslope (Valabres rockfall, French Alps). *Hydrogeol. J.* 18, 1963–1969.
- Charlier, J.-B., Mudry, J., Bertrand, C., 2010b. Use of dissolved organic carbon to characterize infiltration in a small karst system in the French Jura mountains (Fertans, France). In: Andreo, B. et al. (Eds.), *Advances in Research in Karst Media*. Springer, Berlin, pp. 151–156.
- Charmoille, A., Binet, S., Bertrand, C., Guglielmi, Y., Mudry, J., 2009. Hydraulic interactions between fractures and bedding planes in a carbonate aquifer studied by means of experimentally induced water-table fluctuations. (Coaraze experimental site, southeastern France). *Hydrogeol. J.* 17 (7), 1607–1616.
- Cornaton, F., Perrochet, P., 2002. Analytical 1D dual-porosity equivalent solutions to 3D discrete-continuum models. Application to karstic spring hydrograph modelling. *J. Hydrol.* 262, 165–176.
- Emblanch, C., Blavoux, B., Puig, J.M., Mudry, J., 1998. Dissolved organic carbon of infiltration within the autogenic karst hydrosystem. *Geophys. Res. Lett.* 25 (9), 1459–1462.
- Emblanch, C., Zuppi, G.M., Mudry, J., Blavoux, B., Batiot, C., 2003. Carbon 13 of TDIC to quantify the role of the unsaturated zone: the example of the Vaucluse karst systems (southeastern France). *J. Hydrol.* 279 (1–4), 262–274.
- Fleury, P., Plagnes, V., Bakalowicz, M., 2007. Modelling of the functioning of karst aquifers with a reservoir model: application to Fontaine de Vaucluse (south of France). *J. Hydrol.* 345, 38–49.
- Geyer, T., Birk, S., Liedl, R., Sauter, M., 2008. Quantification of temporal distribution of recharge in karst systems from spring hydrographs. *J. Hydrol.* 348, 452–463.
- Goldscheider, N., Drew, D., Worthington, S., 2007. Introduction. In: Goldscheider, N., Drew, D. (Eds.), *Methods in Karst Hydrogeology*, Taylor & Francis, London. Int. Contrib. Hydrogeol. 26, 1–8.
- Göppert, N., Goldscheider, N., 2008. Solute and colloid transport in karst conduits under low- and high-flow conditions. *Ground Water* 46 (1), 61–68.
- Hartmann, A., Kralik, M., Humer, F., Lange, J., Weiler, M., 2012. Identification of a karst system's intrinsic hydrodynamic parameters: upscaling from single springs to the whole aquifer. *Environ. Earth Sci.* 65, 2377–2389.
- Hunkeler, D., Mudry, J., 2007. Hydrochemical methods. In: Goldscheider, N., Drew, D. (Eds.), *Methods in karst hydrogeology*. Int. Contrib. Hydrogeol. vol. 26. Taylor & Francis, London, pp. 3–121.
- IUSS Working Group WRB (Ed.), 2006. *World Reference Base for Soil Resources 2006*. World Soil Resources Rep. 103. FAO, Rome.
- Jukic, D., Denic-Jukic, V., 2009. Groundwater balance estimation in karst by using a conceptual rainfall-runoff model. *J. Hydrol.* 373, 302–315.
- Kiraly, L., 1985. FEM-301. A Three Dimensional Model for Groundwater Flow Simulation. NAGRA Technical Report, 96p.
- Kurtulus, B., Razack, M., 2006. Evaluation of the ability of an artificial neural network model to simulate the input-output responses of a large karstic aquifer: the La Rochefoucauld aquifer (Charente, France). *Hydrogeol. J.* 15, 241–254.
- Labat, D., Ababou, R., Mangin, A., 2000. Rainfall-runoff relations for karstic springs. Part I: Convolution and spectral analyses. *J. Hydrol.* 238 (3–4), 123–148.
- Laroque, M., Mangin, A., Razack, M., Banton, O., 1998. Contribution of correlation and spectral analyses to the regional study of a large karst aquifer (Charente, France). *J. Hydrol.* 205, 217–231.
- Lee, E.S., Krothe, N.C., 2001. A four-component mixing model for water in a karst terrain in south-central Indiana, USA: using solute concentration and stable isotopes as tracers. *Chem. Geol.* 179 (1–4), 129–143.
- Maloszewski, P., Stichler, W., Zuber, A., Rank, D., 2002. Identifying the flow systems in a karstic-fissured-porous aquifer, the Schneealpe, Austria, by modelling of environmental 18O and 3H isotopes. *J. Hydrol.* 256, 48–59.
- Mangin, A., 1984. Pour une meilleure connaissance des systèmes hydrologiques à partir des analyses corrélatoire et spectrale. *J. Hydrol.* 67, 25–43.
- METEO France, 2010. Rainfall data, 2009–2010, Besançon, France.
- Moussu, F., Oudin, L., Plagnes, V., Mangin, A., Bendjoudi, H., 2011. A multi-objective calibration framework for rainfall-discharge models applied to karst systems. *J. Hydrol.* 400, 364–376.
- Mudarra, M., Andreo, B., 2011. Relative importance of the saturated and the unsaturated zones in the hydrogeological functioning of karst aquifers: the case of Alta Cadena (southern Spain). *J. Hydrol.* 397, 263–280.
- Padilla, A., Pulido-Bosch, A., 1995. Study of hydrographs of karstic aquifers by means of correlation and cross spectral analysis. *J. Hydrol.* 168, 73–89.
- Perrin, J., Jeannin, P.-Y., Zwahlen, F., 2003. Epikarst storage in a karst aquifer: a conceptual model based on isotopic data, Milandre test site, Switzerland. *J. Hydrol.* 279, 106–124.
- Pinault, J.-L., Pauwels, H., Cann, C., 2001. Inverse modeling of the hydrological and the hydrochemical behavior of hydrosystems: application to nitrate transport and denitrification. *Water Resour. Res.* 37 (8), 2179–2190.
- Pronk, M., Goldscheider, N., Zopfi, J., 2006. Dynamics and interaction of organic carbon, turbidity and bacteria in a karst aquifer system. *Hydrogeol. J.* 14, 473–484.
- Pronk, M., Goldscheider, N., Zopfi, J., Zwahlen, F., 2009. Percolation and particle transport in the unsaturated zone of a karst aquifer. *Ground Water* 47 (3), 361–369.
- Rimmer, A., Salingar, Y., 2006. Modelling precipitation-streamflow processes in karst basin: the case of the Jordan river sources, Israel. *J. Hydrol.* 331, 524–542.
- Savoy, L., 2007. Use of Natural and Artificial Reactive Tracers to Investigate the Transfer of Solutes in Karst Systems. PhD. Thesis, University of Neuchâtel, Switzerland, 194p.
- Schnegg, P.-A., 2002. An inexpensive field fluorometer for hydrogeological tracer tests with three tracers and turbidity measurement. XXXII IAH & ALHSUD Congress Groundwater and Human Development, Balkema, Mar del Plata, Argentina, pp. 1484–1488.
- Schnegg, P.-A., 2003. A new field fluorometer for multi-tracer tests and turbidity measurement applied to hydrogeological problems. In: *Proceedings of the Eight International Congress of the Brazilian Geophysical Society*, Rio de Janeiro.
- Teutsch, G., Sauter, M., 1998. Distributed parameter modelling approaches in karst-hydrological investigations. *Bull. d'Hydrogéologie* 16, 99–109.
- Thornthwaite, C.W., Mather, J.R., 1957. Instructions and tables for computing potential evapotranspiration and the water balance. *Publications of Climatology, Laboratory of Climatology*, Drexel Institute of Technology 10 (3), 185–311.
- Tritz, S., Guinot, V., Jourde, H., 2011. Modelling the behaviour of a karst system catchment using non-linear hysteretic conceptual model. *J. Hydrol.* 397, 250–262.

Groundwater conceptual model of large landslides: Contribution of time-related environmental tracing combined with tracer tests (S chilienne, western Alps)

Vallet A.¹, Bertrand C.¹, Mudry J.¹, Bogaard T.², Fabbri O.¹, Baudement C.³, R gent B.¹

1. UMR6249 Chrono-Environnement - Universit de Franche-Comt - 16 route de Gray - F-25030 Besan on cedex - France

Email: aurelien.vallet@univ-fcomte.fr

2. Water Resources Section, Delft University of Technology, Stevinweg 1, 2628 CN, Delft, The Netherlands

3. CEREGE (UMR7330), Aix-Marseille University, CNRS-IRD, Europ le M diterran en de l Arbois - Avenue Louis Philibert - BP 80 - 13545 Aix-en-Provence cedex 04, France

Corresponding author

Abstract

The increase of the groundwater level plays an important role in the activation or reactivation of deep-seated landslides and so hydro-mechanical studies require a good knowledge of the hydrogeological behaviour. Anisotropic and heterogeneous medium combined with landslide deformation make classical hydrogeological investigations unsuitable. Hydrogeological investigations recently focused on indirect hydrochemistry methods. Hydrochemistry surveys performed on landslides vary between two extremes: (i) a limited number of field visits allowing snapshot surveys of the hydrogeological conditions and, (ii) dedicated long-term hydrogeological studies with monitoring of a wide range of parameters, including water-level. This study aims at showing that an intermediate level of investigation allows to determine accurately and efficiently a groundwater conceptual model. The proposed method combines three complementary approaches: (i) a one-time multi-tracer test during a high flow period, (ii) a seasonal monitoring of the water stable isotope content and of the water electrical conductivity and (iii) a hydrochemical survey during low flow periods. A study of the S chilienne landslide shows a dual-permeability property of the fractured rock aquifer inside which fractures play a major role in the massif drainage. The study also shows the dual-permeability properties of the unstable zone with respect to the intact rock mass outside the landslide. This heterogeneity drives to a dual hydrosystem, with a shallow perched aquifer localized in the unstable zone and a deep aquifer in the whole massif hosting the landslide. The landslide perched aquifer is temporary, mainly discontinuous and its extent and connectivity fluctuate according to the seasonal recharge amount.

Keywords: conceptual models, tracer tests, stable isotopes, hydrochemistry, landslide

1. Introduction

If gravity is known as the main factor in landslide motion, water plays a prominent triggering role. An increase of groundwater level plays an important role in the (re)activation of deep-seated slope movements (Van Asch et al. 1999; Iverson 2000; Rutqvist and Stephansson 2003) and many studies attempted to characterize the relationships between the water infiltration and landslide destabilisation (Alfonsi 1997; Hong et al. 2005; Helmstetter and Garambois 2010; Belle et al. 2013; Chanut et al. 2013) or to model hydro-mechanical coupling (Cappa et al. 2004; Corominas et al. 2005; Guglielmi et al. 2005; Cappa et al. 2006; Bonzanigo et al. 2007; Sun et al. 2009). However, to be accurate and to reflect field

conditions, such approaches must be based on a relevant and realistic groundwater conceptual model.

In the Alps, most deep-seated landslides occur in crystalline bedrocks (Barla and Chirioti 1995; Agliardi et al. 2001). Hydrogeology of fractured rocks is characterized by heterogeneous, anisotropic and discontinuous properties (Mar chal 1998; Cappa et al. 2004; Bogaard et al. 2007). In addition, vertical gradients of the hydraulic conductivity can occur with values ranging from 10^{-11} to 10^{-5} m/s towards the decompressed surface areas (Mar chal and Etcheverry 2003). These permeability contrasts may be sufficient to support perched aquifers (Vengeon 1998; Tullen 2002; Cappa et al. 2004; Binet 2006). Heterogeneous, anisotropic and discontinuous properties are accentuated by the landslide deformation and by presence of weathering product (colluvium, clay) filling the open fractures. Consequently, hydrogeological data are highly dependent on the scale of observation (Clauser 1992) and local measurements are rarely representative of the overall behaviour of the landslide aquifer.

Most deep-seated landslides have a well-developed destabilization monitoring network with numerous stations and various technologies involved (extensometer, radar, LIDAR, geodesy). Hydrogeological studies of landslides are however difficult to carry out because of the scarcity of natural or artificial access points to the aquifer triggering the movement. Direct and local measures of the groundwater levels are not representative of the whole moving rockmass and piezometers have short lifespans. Classical methods of hydrogeological investigation are not appropriate and recent studies focus on indirect methods such as hydrochemistry surveys by monitoring springs for artificial and natural tracers (Guglielmi et al. 2002; Cappa et al. 2004; Binet et al. 2007a; Bogaard et al. 2007; Charlier et al. 2010; Cervi et al. 2012; Debieche et al. 2012; Lin and Tsai 2012). Hydrochemistry surveys enable a spatial integration of the groundwater processes and thus provide general information at the scale of the studied system (Guglielmi et al. 2002; Bogaard et al. 2007). However, indirect information of landslide groundwater provided by spring monitoring is often difficult to obtain. Indeed, most deep-seated near-surface unstable zones are highly unstructured, favouring infiltration and enabling the formation of a perched aquifer (Binet et al. 2007a). Few springs are located in the unstable zone and hydrogeological investigations have to be focused on springs surrounding the landslide. Groundwater commonly flows through the scree cone at the landslide foot toward an alluvial aquifer at the valley bottom. Generally, hydrochemical studies of landslides are limited to major element (Binet et al. 2007a). However, additional parameters can be included in hydrogeological studies to identify and quantify specific processes (recharge area, transit times, balance calculation, water-rock interaction) such as isotope of hydrogen and oxygen contents (Guglielmi et al. 2002), trace elements (Cervi et al. 2012), and the natural fluorescence (Charlier et al. 2010).

Because hydrochemistry surveys are time-consuming, expensive and require specific expertise, many landslide studies are based on a few field visits, in order to have a snapshot survey of the hydrogeological conditions. On the contrary, a dedicated hydrogeological study monitors a wide range of parameters, including water-level, on the long term, enabling extensive analysis (Cervi et al. 2012). This study aims at showing that an intermediate level of investigation allows to accurately and efficiently determine or to refine a groundwater model. The proposed method combines three complementary approaches: (1) a one-time multi-tracer test survey during a high flow period, (2) a seasonal monitoring of the water stable isotope content and the water electrical conductivity, and (3) a hydrochemical survey during a low flow periods, to determine: (i) flow path and residence time of the groundwater, (ii) average

recharge elevation and hydrodynamic behaviour of springs, and (iii) spring chemical clusters and water origin.

2. Materials and methods

2.1. Method and strategy

It is crucial to characterize the groundwater flow pattern functioning during high flow period since it is during such a period that the landslide destabilisation triggered by high recharge amount is the worst. Moreover, during high groundwater level conditions, fracture connectivity is maximal, resulting in flow paths not existing in the drier seasons. Fluorescent tracers are used in this study as they show a high sensitivity analysis, low detection limits, and low toxicity level (Leibundgut et al. 2011). Tracer test settings can be used to characterize (1) the extension of the recharge area of the unstable slope, (2) groundwater flow path hypotheses by investigating the contribution of a spatially constrained area, (3) the presence or not of a perched drainage in the disturbed zone, (4) the role of the main fractures in the slope groundwater flow and (5) groundwater flow velocities. The recovery rate of the tracer can further help quantifying the hydraulic properties of the aquifer (Cappa et al. 2004; Binet et al. 2007b).

The double permeability of fractured reservoirs involves a complex hydraulic connection between few conductive fractures and numerous poorly conductive fractures (hereafter referred to as micro-fissured matrix (Cappa et al. 2004). The seasonal fluctuations of the springs chemistry inform to which proportion the spring is recharged through the conductive fractures (reactivity) of the aquifer and/or the micro-fissured matrix (buffering effect or inertia of the aquifer, (Pili et al. 2004). In addition, the depth of the saturated zone, which fluctuates according to the seasonal recharge variability, modifies the complex hydraulic connection of the fractured reservoir. Springs supplied by a well-developed and well-connected network of conductive fractures will show a significant seasonal variation of the elevation of their average recharge area whereas the springs supplied by the micro-fissured matrix will show less seasonal variations. Therefore the analysis of seasonal variations of springs (seasonal pattern, dispersion, amplitude ...) can be used to characterize the hydrodynamic behaviour of the aquifer. The water chemistry of springs can be investigated with the water electrical conductivity which is representative of the water total mineralization. Water stable isotope fractionation is thermo-dependent, leading to a series of effects on the isotope fractionation (Clark and Fritz 1997). At the scale of a landslide site, only the elevation effect and seasonal effects have a non-negligible impact on the isotope fractionation (Leibundgut et al. 2011). The determination of the local elevation effect ($\text{elevation} = a \cdot \delta^{18}\text{O} + b$) enables the determination of the average recharge elevation of the sampled springs. The seasonal effect can significantly modify the elevation effect which has to be characterized for each sampling campaign.

During low flow periods, the groundwater flow is mainly driven by the aquifer drainage, with low external disturbance (low recharge). As a consequence, the chemical content of the groundwater is controlled by the mineral dissolution rates and the water-rock interaction duration, and is independent from the recharge influence (Hilley et al. 2010). The hydrochemistry analysis enables to distinguish various water chemical groups and to compare them with the massif lithology. This comparison provides information about water origin, residence time and flow paths. The groundwater chemistry can also be influenced by the landslide hydromechanical processes, thus allowing to distinguish water which flowed through the unstable zone from the water which did not flow through the unstable zone (Binet et al. 2009). In addition, geochemical inverse modelling allows to characterize solid phases

involved in the water-rock interaction processes, to estimate the mass transfers and to confirm the flow path hypotheses with the results of tracer tests and $\delta^{18}\text{O}$ values (Cervi et al. 2012).

2.2. Study area

The S chilienne landslide is located to the south-east of Grenoble (France), on the right bank of the Romanche River, on the southern slope of the Mont-Sec massif (Fig. 1). The landslide is located in the Belledonne crystalline range and is composed of micaschists. The micaschists are characterized by a N-S trending vertical foliation. Carboniferous to Liassic sedimentary deposits unconformably cover the micaschists along the massif ridge line, above the unstable zone. Locally, glacio-fluvial deposits overlie both the micaschists and the sedimentary deposits. Micaschists mainly consist of quartz, biotite, phengite and chlorite, with occurrences of quartz-albite granoblasts, carbonate veins, and disseminated pyrite. Liassic deposits consist of limestones with intercalation of breccia-rich layers containing pebbles of coal, micaschists and dolomites, while Triassic deposits are represented by sandstone, quartzite, dolomite and minor intercalation of black shales and argilites. Carboniferous deposits are characterized by micaceous black shales, sandstones and conglomerates with intercalations of anthracite (Barf ty et al. 1972; Vengeon 1998). Fluvio-glacial and colluvial deposits contain reworked materials from the previously cited formations.

The S chilienne landslide is limited eastwards by a N-S fault scarp and northwards by a major head scarp of several hundred meters wide and tens of meters high below the Mont Sec. Rare geomorphological evidence allows to define precisely the western and southern boundaries of the unstable area. The landslide S chilienne is characterized by a deep progressive deformation controlled by the network of faults and fractures. A particularity of the S chilienne landslide is the absence of a well-defined basal sliding surface. The landslide is affected by a deeply rooted (about 100-150 m) toppling movement of the N50 -70 slabs to the valley (accumulation zone) coupled with the sagging of the upper slope (depletion zone) beneath the Mont Sec (Vengeon 1998; Durville et al. 2009; Lebrouc et al. 2013). Lastly, a very actively moving zone, where high displacement velocities are measured, is distinguishable from the unstable slope. The S chilienne landslide is characterized by a good correlation between antecedent cumulative precipitation and average displacement velocities (Rochet et al. 1994; Alfonsi 1997; Durville et al. 2009; Chanut et al. 2013). Helmstetter and Garambois (2010) showed a weak but significant correlation between rainfall signals and rockfall micro-seismicity. Vallet et al. (2014) showed that the S chilienne displacement rates are better correlated to the recharge than to the precipitation, reinforcing the significant role of groundwater flow in the S chilienne destabilization.

2.3. Application to the S chilienne site

The landslide is highly fractured and shows a much higher hydraulic conductivity than the intact underlying bedrock (Vengeon 1998; Meric et al. 2005; Le Roux et al. 2011), thus leading to a landslide perched aquifer (Guglielmi et al. 2002). Besides, a deep saturated zone at the base of the slope is hosted by the fractured metamorphic bedrock over the whole massif bearing the landslide, with a thick vadose zone at its top. Although the S chilienne landslide has already been investigated by two distinct hydrochemistry snapshot surveys (Vengeon 1998; Guglielmi et al. 2002), groundwater flow mechanisms that are responsible for recharge of the landslide perched aquifer are still in debate. Vengeon (1998) showed that the landslide perched aquifer is recharged by water-level rises of the deep saturated zone, whereas Guglielmi et al. (2002) showed that the main recharge originates from the sedimentary

perched aquifer. Conclusions are mainly based on rough water-balance estimation, geological observations and limited hydrogeology data. Indeed, the S chilienne site presents a spatially sparse hydrogeological network. First, no springs are located in the unstable zone. Second, surrounding springs of the massif are subject to high anthropic pressure (water diversion) which makes springs flow measurements impossible and so hinders the analyses.

The monitoring network implemented in this study is described in Fig. 1 and Appendix 1. Water sample analyses are described in Appendix 2. Tracer test surveys were performed two campaigns during April 2001 and March 2002. The March 2002 survey was coupled with a hydrochemical survey of the water inflows in the EDF gallery (Appendix 1). Seasonal analysis and hydrochemical surveys spread from September 2010 to September 2012. They include (1) four isotopic campaigns (26 spots) performed quarterly coupled with 12 water electrical conductivity (EC) surveys, (2) 5 hydrochemistry surveys (21 spots) performed in low flow periods, from early June to late September. Hydrochemical data of the G585 gallery (Vengeon 1998), were also integrated in this study. Lastly, water inflows and fracture data observed in the five galleries and their 3D spatialization were compiled in order to approximate the depth to the water level within the unstable slope gallery (Vengeon 1998). The seasonal variations of the recharge area (and also of EC) are estimated for each spring by estimating the standard deviation (SD) based on the seasonal campaigns. An average elevation of the recharge area for each spring is also estimated.

2.3.1. Tracer test injection points

A 4-tracer test survey was implemented in April 2001 in the S chilienne unstable slope recharge area. Four different fluorescent tracers were injected at four strategic locations (Fig. 1 and Table 1). A sinkhole (I4) located along the Sabot fault (Fig. 1) was selected as a representative infiltration location of the top sedimentary cover to evaluate the extent of the recharge area. A crack located in the depletion zone (I2) was chosen to represent the infiltration on the summital landslide area. A depression zone (I1) located in the accumulation zone near the mine gallery G900 was chosen to test the hydraulic conductivity of the N70 near-vertical fractures. A sink in the mine gallery G585 (I3) was chosen as an injection spot to test the infiltration on the N-S fault zone bordering the rapidly moving landslide zone. Since the EDF gallery was flooded at the time of the survey, a detailed monitoring of the water inflow points was not possible. A second tracer test was performed in March 2002 when the gallery was emptied for maintenance. Due to the impossibility to measure the flow of springs, only the shortest transit times were deduced from the tracer test survey.

2.3.2. Estimation of the elevation of the spring recharge area from $\delta^{18}\text{O}$ measurements

In mountainous areas, a local calibration of the isotopic gradient is generally possible, using springs with well defined recharge areas. In the case of the S chilienne landslide, no such springs allow to estimate the isotope elevation gradient. Instead, five rainfall collectors were settled to characterize the $\delta^{18}\text{O}$ signal (Fig. 1, appendix 1). The infiltration isotopic signals can be modified from the precipitation initial signal through the soil layers by evaporation processes, leading to a $\delta^{18}\text{O}$ enrichment (Gat 1996). Two rainfall collectors were therefore coupled with a lysimeter in order to evaluate the evaporation impact on the actual $\delta^{18}\text{O}$ infiltration signal.

Because the hydrodynamic properties of the aquifers can delay and buffer the infiltration signal, the water which comes out of springs does not generally correspond to the last rainfall period. Therefore, a $\delta^{18}\text{O}$ synchronic instantaneous water sampling for both springs and rainfall collectors would not be relevant. To take into account the transit through the aquifer, the spring water $\delta^{18}\text{O}$ signal will be compared with the $\delta^{18}\text{O}$ signal of a cumulated amount of precipitation which fell during the period between two consecutive spring sampling campaigns (about three months). Thus, the isotopic signal of the rain collectors corresponds to the precipitation $\delta^{18}\text{O}$ signal weighted by the three-month rainfall amount. The isotope elevation gradient of precipitation is determined with the $\delta^{18}\text{O}$ data of the five rain collectors. The isotope elevation gradient of infiltration will be considered identical to the slope of the isotope elevation gradient of precipitation and only the intercept is adjusted to fit to the lysimeter $\delta^{18}\text{O}$ measurements, assuming that evaporation is homogeneous (Fig. 2a). The elevation of the spring recharge area is estimated from the *n ltr t on* isotope gradients for the April-June and July-September sampling campaigns, for which actual evaporation is significant, and from the *prec p t t on* isotope gradient for the October-December and January-March sampling campaigns.

In order to locate the recharge area of the springs, the steepest slope line is drawn for each spring, up to the ridge line, based on a digital elevation model of a 25 meters resolution (Fig. 2b). This allows to define a ridge line point associated to each spring. If the $\delta^{18}\text{O}$ elevation of a spring recharge area falls within or close to the spring elevation-associated ridge line point elevation interval (materialized by the steepest slope straight line, Fig. 2b), then the recharge area will be considered as local. In this case, the groundwater flow is thought to follow the topographical gradient without any influence or disturbance linked to geological features such as fractures or faults. Otherwise, the $\delta^{18}\text{O}$ elevation of the spring recharge area will be placed along the ridge line, at the corresponding elevation, and the recharge area of the springs will be considered as remote. In this case, the groundwater flow is thought to be controlled by geological features. An average elevation of the recharge area for each spring is estimated from the elevation values of the four water sampling campaigns. The difference between this average elevation and the elevation of the associated ridge line point, expressed in function of the percentage, will allow to discriminate groups of springs.

2.3.3. Hydrochemistry analysis

Groundwater chemistry is discussed using major ion concentrations. The nature and origin of the various springs is established by using a Durov diagram, which allows characterizing the relationships between the chemical type (function of encountered rock types) and the electrical conductivity (degree of mineralization). Hydrochemistry is complex as the alteration of each of the three distinct rocks (moraines, carbonates and micaschists) produces the same ions (Table 2). Major ion combinations are used to characterize the water origin and the flow paths: Ca^{2+} , HCO_3^- for the sedimentary cover and Na^+ , Cl^- to distinguish a precipitation origin from alteration of the micaschist (albite). In addition, the water content variations for each identified hydrochemical facies are investigated with Stiff diagrams. The hydrochemical facies deduced from the previous analyses are then spatially compared with the distribution of the geological formations. A geochemical inverse model is performed on the spring chemical contents and rock mineral phases, using PHREEQC code (version 3.1.1). The initial water chemistry (Table 3) matches with the average composition of Alpine rain water (Atteia 1994). Minerals representative of the sedimentary cover and micaschist bedrock (Table 3) were chosen based on the work of Vengeon (1998).

3. Results and discussion

3.1. High flow periods: Tracer test survey

Among the I4 test (Fig. 3a), the G1 water inflow displays the highest tracer velocity (3 km/day). Besides, numerous springs (S13, S16, S20 and S21) located along the N20 Sabot fault are positive, with velocities ranging from 0.45 to 0.84 km/day. The same is observed for the outlet S7 of the EDF gallery (0.88 km/day). The velocity contrast between G1 and the other positive springs indicates that the drainage by the unstable slope bypasses the N20 faults and is supported by near-surface drainage between the sedimentary cover and the unstable slope perched aquifers. This test also demonstrates the prominent role of the Sabot fault and the EDF gallery in the drainage of the slope. For the I2 test, only G1 and S13 were positive (Fig. 3b). A high velocity difference can be observed between the down-slope flow, 7-fold faster than the lateral flow towards the N20 fault (0.55 s. 0.08 km/day). This difference can be attributed to the dense opened fractures network and to the highest hydraulic gradient alongside the steepest slope. This test demonstrates the significant drainage role of the unstable slope and also the role of the N20 Sabot fault. The I1 test highlights a main westward drainage component, except for S16 and G5 springs (Fig. 3c). In this part of the unstable zone, the groundwater flow is very likely supported by the dense network of N70 fractures and by the EDF gallery. On the contrary, the southeast drainage seems to be supported the Sabot fault. The average velocities range between 0.06 and 0.16 km/day. The first test in the gallery 585 (I3- A test, Fig. 3d) was detected at the EDF gallery outlet (S7), confirming the drainage role of the EDF gallery. Except the S16 spring (0.14 km/day), high velocities (0.49 to 2.36 km/day) are observed for the western springs. The second G585 test (I3-B test, Fig. 3e) is positive at four kilometric points: 5.28 and 5.50 to the east, demonstrating the influence of the N20 Sabot fault, and 6.32 and 6.40 to the west, confirming the role of the EDF gallery in the collection of a part of the water flowing from the N70 fractures.

A comparative analysis of the four tracer tests allows a better characterization of groundwater flow in the massif. The same velocity range, about 0.13 and 2.3 km/day, is observed for the eastern springs and for the EDF gallery outlet (S7) for both the I1 and I3-A tests, respectively, suggesting that the eastern springs are partly recharged by water from the EDF gallery. S7 showed high velocities (2.3 km/day) during I3-A test (Fig. 3d) and the EDF gallery water inflows show low velocities (0.4 km/day) during I3-B test, but breakthrough times are similar (about one day). This velocity contrast can be explained by the quasi-instantaneous transit through the EDF gallery which overestimates groundwater velocities to the EDF gallery. S7 flow velocity for I1 and I3-A tests can be estimated at 0.06 and 0.4 km/day respectively instead of 0.13 and 2.33 km/day, like for the eastern springs. The I2 test show a high velocity toward G1 (0.55 km/day) as well as the I1 test toward G5 (0.2 km/day). These high velocities reveal a high hydraulic connectivity of the unstable zone promoted by a dense fracture network. The Romanche River (S8) is positive for two tracer tests (I1 and I3-A) meaning that the EDF gallery collects only a part of the slope groundwater, the remaining reaching the river through the alluvium aquifer. Among the three tracer tests (I2, I1, I3-A), a rather homogeneous velocity (0.07 to 0.14 km/day) is observed for S16 and S13. These slow flows, compared to the one observed during the I4 test, demonstrate flow through micro-fissured matrix drained toward the east by N20 faults.

3.2. Seasonal analysis

The isotopic abundance ratio of a water sample is expressed as $\delta^{18}\text{O}$ in s. V-SMOW. The determination of the isotopic elevation gradients for the four seasons show significant

seasonal variations (with values of -0.12 /100m for November-December , -0.25 /100m for January-March, -0.21 /100m for April-June and -0.18 /100m for July-September, Fig. 4). These values confirm the seasonal effect on the isotope fractionation and are in accordance with commonly observed values from -0.1 /100m to -0.36 /100m (Leibundgut et al. 2011). S25, S24, S13, S18, S5, S9, S11 and G1 show either unrealistic values (disregarded) or lack of data.

The elevation of the recharge area of the S5 and S4 springs are similar and are about 1800 m above the highest massif peak (Peak Oeilley) and below the Romanche river (Fig. 5a), but a distinct seasonal variability (SD of 32 for S5 and 315 m for S4). In addition, is also observed these springs show low values and a low variability of EC ($340 \mu\text{S/cm}$ with SD of $14 \mu\text{S/cm}$; Fig. 5c). These two springs seem to be influenced by both the massif slope groundwater and the Romanche water. The Romanche water smoothes the amplitude and the variations of the EC and increases the elevation of the recharge area and its seasonal variability (high sensitivity of drainage surface network from seasonal variations). S4 can not be recharged by the Romanche alluvium aquifer, thus indicating that the open EDF gallery, which withdraws water from the Romanche River, recharges the slope aquifer at its western part. S25 and S24 springs show a behaviour similar to that S4 with low values and a low variability of EC (370 and $200 \mu\text{S/cm}$ with SD of $5 \mu\text{S/cm}$). The S25 and S24 hydrodynamic behaviours of S25 and S24 are probably due to the recharge of the slope aquifer by the Rif Bruyant stream. The dilution by Rif Bruyant (1010 m asl) certainly caused an underestimation elevation of the recharge area of the slope aquifer water recharging the springs. Therefore the elevation of the recharge area is assumed to be near the Peak Oeilley from which groundwater is drained by the main S chilienne fault (Fig. 5d)

S21, S15, S14, S20, and S13 springs show mean elevations higher than the elevation of their associated ridge line points (16 % higher on average, Fig. 5b). These springs further show high seasonal variabilities (SD of 100 m and $22 \mu\text{S/cm}$ on average) with the lowest EC values and recharge areas elevations observed during the high flow period and the reverse for the low flow periods (Fig. 5a and Fig. 5c). These springs are supplied by rapid water flow through fissures during high flow periods (dilution) and drainage through the micro-fissured matrix during low flow periods mobilizing remote recharge area. On the contrary, S9, S10, and S11 springs show mean recharge area elevation close to their associated ridge line points (at most 4 % higher) with low seasonal variations. These springs show moderate EC variability (SD: $15 \mu\text{S/cm}$) with no clear seasonal patterns. These results show that their recharge areas are mainly local and little sensitive to the seasonal variations (Fig. 5a, Fig. 5b and Fig. 5c), meaning that the springs flow is controlled by the micro-fissured matrix component. S18 spring presents an intermediate hydrodynamic behaviour between the two previous by defined groups.

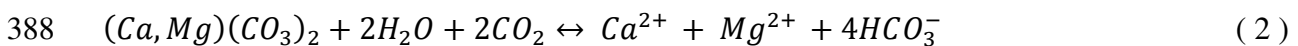
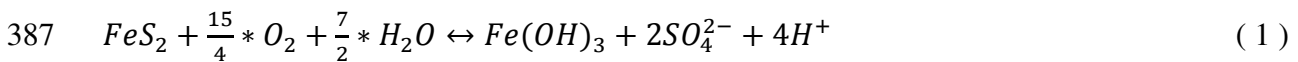
Spring G1 was only sampled twice and it is not possible to assess clearly the seasonal variations. However, the recharge area seems mainly local as the two high flow period surveys show a mean recharge area (1143 m asl) closed to the elevation of the associated ridge line point. G1 shows the highest EC values ($840 \mu\text{S/cm}$) and the highest EC seasonal variability (SD: $63 \mu\text{S/cm}$). These results are interpreted as enhanced water-rock interaction between groundwater and the unstable slope rocks (section 3.3.2, Binet et al. 2009). Spring S12 has a very low conductivity ($155 \mu\text{S/cm}$), probably due to low water-rock interaction time. It also shows a scattered $\delta^{18}\text{O}$ signal. One possible explanation is that this spring is recharged by rapid water flow through sedimentary cover.

3.3. Low flow periods: hydrochemistry survey

The chemical composition of the monitored springs is detailed in Table 4. The Durov diagram (Fig. 6a and Fig. 6b) highlights four distinct water chemical groups reflecting groundwater flow through various geological media. Group 1 corresponds to Ca-HCO₃-rich waters (S12) with low EC values (about 100 µS/cm). Group 2 corresponds to Mg-Ca-HCO₃-rich waters (S24, S25, S11, S10 and S9) where Ca and Mg are in the same proportions and EC are from 200 µS/cm (S24) to 540 µS/cm (S9). Water composition of group 3 varies from Mg-Ca-HCO₃-SO₄-rich waters (G4 and G3), with intermediate Mg-Ca-SO₄-HCO₃-rich water (G5 and G1), to Mg-Ca-SO₄-rich waters (G2). The EC values vary from 300 µS/cm (G4 and G3) to 850 S/cm (G1). Group 4 corresponds to Ca-Mg-HCO₃-SO₄-rich waters (S4, S14, S15, S18, S21, S20 and S13) with EC values varying from 350 S/cm (S4 and S14) to 520 S/cm (S21, S20 and S13). In this study, the inverse model is tested for four springs: S11, S10, S9 representative of the stable zone and G1 representative of the unstable zone.

3.3.1. Stable zone (Group 1 and 2)

The low concentrations of Ca and HCO₃ of Group 1, located on the calcite equilibrium line, is representative of water circulating in a carbonate or calcite dominant cover (limestone or moraines) with a short residence time (Fig. 6c). For Group 2 (S24, S25, S11, S10, S9), inverse modelling shows that the Mg concentrations come from 89 % of dolomite and 11 % of phlogopite. 86 % of the Ca is derived from the dolomite and the remaining 14 % from the calcite. Therefore, the high Mg concentrations are explained by water transit through the carbonate materials. However, these spring compositions are above the dolomite equilibrium line (Fig. 6c). This can be explained by the alteration of pyrite which releases protons (Eqn 1) which can consume afterwards the HCO₃ produced by dissolution of carbonate minerals (Eqn 2), releasing CO₂ and H₂O (Eqn 3). The δS³⁴ analyzes performed by Vengeon (1998) show that SO₄ has a sulfurized origin, due to alteration of pyrite, present only in the micaschist bedrock.



This succession of chemical reactions explains the range of pH (between 7 and 8) measured in the S chilienne waters, despite the production of protons (Table 4), and results in a depletion of HCO₃ ions with respect to Ca and Mg, the latter being balanced by SO₄. The springs of Group 2 are therefore recharged by water which circulated through carbonates and basement formations. The low conductivity of S24 and S25 are explained by the influence of the Rif Bruyant stream, highlighted by the seasonal analysis (see section 3.2).

3.3.2. Unstable zone (Group 3)

Group 3 (G5, G4, G3, G2, G1) is characterized by the highest SO₄ concentrations (Fig. 6 and Table 4) which can be explained by two mechanisms related to the slope deformation. First, the opening and/or closing of fractures and cracks lead to a new flowpath through unaltered pyrite zones (Calmels et al. 2007) and, second, the friction and grinding along fractures due to

the movement of rock masses cause a refreshment of pyrite reactive surfaces increasing the weathering rate (Binet et al. 2009). Lastly, the alteration of the pyrite promotes the alteration of carbonate and minerals in silicate veins or in colluvial deposits (Gaillardet et al. 1999; Dongarr et al. 2009), as shown by the high Ca concentrations in G1 (Fig. 6c), and Na in the G710 gallery (Fig. 6d). The acquisition of mineralization occurs mainly with the interaction of the basement minerals and SO_4 is clearly the marker of the unstable zone. The difference of the mineralization among the various gallery points is due to heterogeneities in mineral distribution within the basement and fracture network of the unstable zone. The inverse model calculation shows two solutions of mineral assemblage which can explain the Mg content of G1. Mg contents is either explained by water-rock interactions mainly in the basement with a Mg origin of 37 % from dolomite and 63 % from chlorite or explained by water-rock interactions in carbonate materials with a Mg origin of 91 % from dolomite and 9 % from phlogopite. The last scenario can be explained either by major tension cracks filled with colluvial deposits rich in limestone fragments or by water flowing from the sedimentary cover as suggested by the I4 tracer test (Fig. 3a).

3.3.3. Mixing zone (Group 4)

The group 4 (S4, S14, S15, S18, S21, S20 and S13) is distinguishable from other springs by concentrations of Ca, Na and SO_4 . The Ca concentrations fall near the calcite equilibrium line (Fig. 6c), reflecting a significant transit in carbonate materials. The SO_4 concentrations which are up to 25 % higher than the springs of the stable zone (group 2) can be explained by groundwater flow through the stable bedrock. A mixing test was performed with water of carbonate pole (S12) and with water of the unstable zone (G1) to quantify the contribution of each component. The water composition of group 3 is explained by a water mixing 30 % of the unstable zone water and 70 % of the sedimentary cover water, which is consistent with tracer tests (Fig. 3). However, the mixing computation requires four times more mineralized water than S12 water, meaning that the carbonate component of the mixture has a longer residence time in the sedimentary cover. Lastly, S4 water is also a water mixture from the Romanche river water, the stable zone water and the unstable zone through drainage of the EDF gallery.

3.4. Gallery water inflows survey

Five galleries and one piezometer (P1) were surveyed (Fig. 7a). The highest gallery (G900) is always dry and no water inflows could be identified. The G710 gallery shows two leakages, one quasi-permanent almost dry in summer (G1), at 150 m from the entrance and one temporary (G2) at 80 m from the entrance. Two leakage zones were also identified for the G670 gallery at 25 m and 70 m from the entrance. G585 gallery shows a temporary (202 m, G3) water inflow and a permanent (160 m, G5) water inflow, and a localized leakage area (170 m, G4). Gallery water inflows are localized near fracture damaged zones (Vengeon 1998), reinforcing the prominent role of fracture network in the groundwater flow path bypassing the less pervious matrix. Although the piezometer P1 is currently clogged, the water level fluctuations were recorded between 590 and 602 m asl from November 2009 to April 2010. These water-levels are considered as representative of high groundwater conditions (Fig. 7c).

The EDF gallery has the particularity to show bare rock with limited cemented sections (revealing high fractured zones) with water flowing unconfined by gravity from an upriver Romanche withdrawing point. During the excavation of the EDF gallery, perennial springs

located at Les Rivoirands and Chamoussi re villages were permanently dried up (Fig. 7a). Numerous and scattered water inflows and leakages occur in the EDF gallery between 5.5 km and 7 km, matching with the dense fractures network of the landslide (Fig. 7a). Between 3.9 km and 4.5 km, the S chilienne fault completely damaged the zone and many water inflows occur, revealing the prominent drainage role of the fault. To a lesser extent, the Sabot fault seems to have a more localized impact on the EDF gallery water inflows. The hydrochemistry survey shows that SO₄ is the marker of the unstable slope (see section 3.3.2). From kilometric points 4 to 5.80, SO₄ signal is similar to S9 representative of the stable zone, whereas from kilometric points 6 to 7, the SO₄ signal increases and even exceeds the concentration of G1 representative of the unstable zone (Fig. 7). The SO₄ signal confirms the prominent drainage role of the unstable slope by the EDF gallery.

3.5. Groundwater conceptual model

3.5.1. Stable zone: Fractures vs. micro-fissured matrix

Two main groundwater flow types are identified: rapid and reactive water flow in fractures (S4, S13, S14, S15, S20, S21, S24 and S25) which bypass the bulk of the less pervious and inertial micro-fissured matrix on which S9, S10 and S11 depend (seasonal analysis, Fig. 5). These groundwater flows are characteristic of the double permeability of fractured reservoirs (Mar chal 1998; Cappa et al. 2004). The main N20 Sabot fault plays a major role in the massif drainage, with a rapid transfer from the sedimentary cover, but this fault also drains the unstable zone with much lower velocities (tracer test and seasonal analysis, Fig. 3 and Fig. 5). This is confirmed by the hydrochemistry survey which show that the springs located along the Sabot fault match with a mixing of water which flowed through the sedimentary cover and the unstable slope (Fig. 6, group 4). Therefore, the Sabot fault has a significant spatial influence, draining out the deep aquifer below the unstable slope, likely because of a lowering of groundwater level which causes a west to east hydraulic gradient (tracer test, Fig. 3). Flow velocities (tracer test, Fig. 3), water mixing (hydrochemistry, Fig. 6) and the lack of fractures indicate that the unstable slope drainage is done mainly through the micro-fissured matrix and is minor relatively to the Sabot fault drainage axis (Fig. 8a). The S chilienne fault also acts as a major drainage axis and even promotes the water infiltration from Rif Bruyant stream (seasonal analysis, Fig. 5d). Outside of the major fault or fracture zones, the groundwater behaviour is more inertial, being characterized by a longer residence time. This is testified by the hydrodynamical behaviour of the springs of the northern slope of the Mont Sec massif. S18 shows probably an intermediate recharge mechanism, partly by the fractured network and partly by the micro-fissured matrix. Lastly, this study does not bring the any evidence about the perched aquifer identified in the sedimentary cover (Vengeon 1998; Guglielmi et al. 2002).

3.5.2. Unstable zone: Landslide perched aquifer

During the low flow period, the water-level of the piezometer PI drops below 590 m asl and therefore below the boundary of the unstable zone and the no saturated zone has been observed in the galleries (gallery survey, Fig. 7). On the contrary, during almost all the high flow periods, the water-level of P1 (about 600 m asl) suggests a saturated zone at the base of the unstable zone below the G710 gallery. Moreover, during high flow periods, a shallow continuous drainage (tracer tests, Fig. 3) occurs through the landslide, draining water from the sedimentary cover (I4 tracer test, Fig. 3a). This recharge mechanism involves a hydraulic connection of the unstable zone with the sedimentary perched aquifer which bypasses the deep aquifer (Fig. 8). This indicates that, in high flow periods, the recharge area is much

larger than the landslide surface (Guglielmi et al. 2002; Cappa et al. 2004). However, the water from the G710 gallery has mainly a local origin (seasonal analysis, Fig. 5) with a characteristic SO_4 concentration explained by mechanical weathering rather than by variations of residence time (hydrochemistry, Fig. 6). This shows that the recharge of the unstable perched aquifer is mainly local and that the contribution of the remote groundwater from the sedimentary cover is minority (Fig. 8).

Heterogeneous, anisotropic and discontinuous properties of the landslide (Binet 2006) lead to a perched discontinuous fractured reservoir slope which is better described by numerous disconnected saturated zones rather than by a single one (Cappa et al. 2004, Fig. 7c and Fig. 8b). This discontinuous reservoir is temporary since it is rapidly drained by the dense fracture network as demonstrated by intra-annual variability of the leakage flow and chemistry signal of the landslide galleries (seasonal analysis and gallery survey, Fig. 5 and Fig. 7). The recharge is essentially local, enhanced by the trenches and the counterscarps which tend to limit the runoff and to facilitate groundwater infiltration in the landslide area (Binet et al. 2007a). During high flow periods, the waters infiltrated in the landslide flow perpendicularly to the slope through the dense network of near-vertical N70 conductive fractures down to a basal continuous perched aquifer (vertical drainage) maintained saturated by the high recharge amount. When the recharge amount is sufficient, the numerous disconnected saturated zones can become temporarily connected, leading to a groundwater flow parallel to the slope down to the landslide (horizontal drainage). This near-surface drainage, above the basal perched aquifer, occurs in the unsaturated zone and is controlled by the N70 fractures near-parallel to the slope. On the contrary, during the dry season, the recharge amount is not sufficient to maintain a continuous perched aquifer in the landslide and only temporarily disconnected saturated zones can occur after storm events. The numerous disconnected saturated zones likely results from the high vertical gradient of the hydraulic conductivity ((Mar chal 1998) and the heterogeneity of the landslide, particularly the tension cracks filled by colluvial deposits and altered materials (Cappa et al. 2004). An interpretative position water level of the perched aquifer during the high flow periods is suggested along the cross-section XYZ (Fig. 7c and Fig. 8b).

3.5.3. Unstable zone : slope deep aquifer

The EDF gallery acts as a main drainage structure for the slope (tracer test, Fig. 3), and especially beneath the unstable zone, where the fracture network is very dense (gallery survey, Fig. 7b). The EDF gallery imposes a constant head of the deep aquifer at about 425 m asl (Fig. 7c). The deep aquifer water-level is also controlled by the constant water head of the Romanche alluvium. The EDF gallery, on its eastern side recharges the deep aquifer with mixed water from the Romanche River and water inflow from the unstable zone. (seasonal analysis and hydrochemistry, Fig. 5 and Fig. 6). The EDF gallery operates as major east-west drain, whose rate and effect are mainly controlled by the N70 crossing fractures (Fig. 8a) Groundwater which is not collected by the EDF gallery flows toward the Romanche alluvium aquifer or to the springs located westward (tracer-test, Fig. 3c and Fig. 3d). All these informations allow to draw an interpretative position of the deep aquifer water-level (Fig. 7c and Fig. 8b).

3.5.4. Relationship between groundwater and landslide destabilisation

The S chilienne landslide shows a two-layer aquifer system constituted by a perched aquifer, hosted by the near-surface reworked rockmass, disconnected from a deep saturated zone. This

organization is commonly observed on deep-seated landslide sites (Van Asch et al. 1999; Guglielmi et al. 2002; Cappa et al. 2004; Binet et al. 2007a; Pisani et al. 2010; Huang et al. 2012) Although the S chilienne landslide destabilization is mainly triggered by the (short-term) precipitation, time-dependent (long term) factors such as rock weakening and modification of unstable slope hydraulic field pressure are significant at S chilienne. Indeed, the long-term displacement velocity monitoring shows that the displacement rates and amplitudes significantly increased with time (exponential trend, Fig. 8c), independently of the recharge amount. The trend is the consequence of a creep deformation process (Chigira 1992; Federico et al. 2012) which has progressively decreased the rock strength. The detrended time series, which is clearly linked to the hydrocycle (Vallet et al. 2014), can be decomposed into seasonal and irregular statistical components, which may be associated to the unstable slope deep aquifer and to the perched aquifer water-level fluctuations, respectively. Indeed, the perched aquifer, characterized by a limited pore water pressure building (Cappa et al. 2014) and a high infiltration rate (Binet et al. 2007a), is more sensitive to rainfall events. On the contrary, the deep aquifer, characterised by a low-permeability and a larger recharge area with a significant evapotranspiration potential (due to its extensive vegetation cover), is more sensitive to seasonal recharge variations. The signal similarity between irregular component and gross rainfall, and seasonal component and recharge (Fig. 8c) demonstrates the possible double influence of the two identified layers aquifer on the unstable slope destabilisation, of which the deep aquifer impact has been recently confirmed by Cappa et al. (2014).

4. Conclusions

This study highlights the dual-permeability properties of fractured rock reservoirs with preferential water flow in fractures bypassing most of the less pervious and inertial micro-fissured matrix (Fig. 7). The major faults/fractures play a foremost role in the massif drainage. The EDF gallery also acts as a major drain in the massif. This survey highlights the hydraulic properties contrast between the unstable zone and the intact rock mass outside the landslide. This vertical heterogeneity leads to a two-layer aquifer, with a shallow perched aquifer localized in the unstable zone and a deep aquifer on the whole massif. The landslide perched aquifer is temporary, mainly discontinuous and its extent and connectivity fluctuate according to short-term recharge amount variations. The perched aquifer is almost dry during the low flow periods. The groundwater flows mainly through a dense network of widely opened fractures. The recharge area of the landslide perched aquifer is mainly local although in high flow periods, the recharge area can become much larger than the landslide surface and includes the remote sedimentary cover perched aquifer. A time series analysis shows that both the perched aquifer and the deep aquifer likely trigger the landslide destabilisation.

Seasonal monitoring of natural and artificial tracers allows to characterize the groundwater scheme the unstable slope and the surrounding stable massif. Stable isotopes of strontium survey could better constrain the water-rock interaction processes (sedimentary cover vs. basement). The results obtained in the S chilienne landslide show that this method is able to solve various important issues for hydromechanical studies (Cappa et al. 2014). Due to the general scarcity of hydrogeological monitoring networks in landslide sites, the proposed method is suitable to conceive outstanding flow schemes for all landslide types in contexts as well as in soft materials.

Acknowledgments

581 This research was funded by SLAMS (S chilienne Land movement: Multidisciplinary
582 Studies) the program of the Agence Nationale de la Recherche. The meteorological and
583 displacement data were supplied by CEREMA Lyon. The authors gratefully acknowledge the
584 support of Jean-Pierre Duranthon and Marie-Aur lie Chanut (CEREMA Lyon). The authors
585 are also very grateful to Christophe Loup (UMR Chrono-Environnement) for the chemical
586 analyses. The implementation of the monitoring network would not have been possible
587 without the cooperation of Mrs. and Mr. Aymoz, Patrick Boyer from the Office National des
588 For ts and G rard Cret, mayor of S chilienne.

589 References

- 590 Agliardi F, Crosta G, Zanchi A (2001) Structural constraints on deep-seated slope
591 deformation kinematics. *Engineering Geology* 59:83-102. doi: 10.1016/S0013-
592 7952(00)00066-1
- 593 Alfonsi P (1997) Relation entre les paramètres hydrologiques et la vitesse dans les
594 glissements de terrains. Exemples de La Clapière et de S. chilienne. *Revue française*
595 *de géotechnique* 3-12.
- 596 Atteia O (1994) Major and trace elements in precipitation on Western Switzerland.
597 *Atmospheric Environment* 28:3617-3624. doi: 10.1016/1352-2310(94)00193-O
- 598 Barfety J-C, Bordet P, Carme J, et al. (1972) Notice et carte géologique de la France au
599 1/50000, feuille de Vizille numéro 797. Bureau de recherches géologiques et minières.
- 600 Barla G, Chirioti E (1995) Insights into the behaviour of the large deep-seated gravitational
601 slope deformation of Rosone, in the Piemonte Region (Italy). *Proceedings 44th*
602 *Geomechanics Colloquium*. Salzburg, pp 425-432
- 603 Belle P, Aunay B, Bernardie S, et al. (2013) The application of an innovative inverse model
604 for understanding and predicting landslide movements (Salazie cirque landslides,
605 Reunion Island). *Landslides* 1-13. doi: 10.1007/s10346-013-0393-5
- 606 Binet S (2006) L'hydrochimie, marqueur de l'évolution long terme des versants
607 montagneux fracturés vers de grands mouvements de terrain Application à plusieurs
608 chêlles sur la haute vallée de la Tine (Mercantour, France) et sur le versant de
609 Rosone (Gran Paradiso, Italie). PhD thesis, Université de Franche-Comté
- 610 Binet S, Guglielmi Y, Bertrand C, Mudry J (2007a) Unstable rock slope hydrogeology:
611 insights from the large-scale study of western Argentera-Mercantour hillslopes (South-
612 East France). *Bulletin de la Société Géologique de France* 178:159-168. doi:
613 10.2113/gssgfbull.178.2.159
- 614 Binet S, Jomard H, Lebourg T, et al. (2007b) Experimental analysis of groundwater flow
615 through a landslide slip surface using natural and artificial water chemical tracers.
616 *Hydrol Process* 21:3463-3472. doi: 10.1002/hyp.6579
- 617 Binet S, Spadini L, Bertrand C, et al. (2009) Variability of the groundwater sulfate
618 concentration in fractured rock slopes: a tool to identify active unstable areas. *Hydrol*
619 *Earth Syst Sci* 113:2315-2327. doi: 10.5194/hess-13-2315-2009
- 620 Bogaard T, Guglielmi Y, Marc V, et al. (2007) Hydrogeochemistry in landslide research: a
621 review. *Bulletin de la Société Géologique de France* 178:113-126. doi:
622 10.2113/gssgfbull.178.2.113
- 623 Bonzanigo L, Eberhardt E, Loew S (2007) Long-term investigation of a deep-seated creeping
624 landslide in crystalline rock. Part I. Geological and hydromechanical factors

625 controlling the Campo Vallemaggia landslide. *Can Geotech J* 44:1157–1180. doi:
626 10.1139/T07-043

627 Calmels D, Gaillardet J, Brenot A, France-Lanord C (2007) Sustained sulfide oxidation by
628 physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives.
629 *Geology* 35:1003–1006. doi: 10.1130/G24132A.1

630 Cappa F, Guglielmi Y, Rutqvist J, et al. (2006) Hydromechanical modelling of pulse tests that
631 measure fluid pressure and fracture normal displacement at the Coaraze Laboratory
632 site, France. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 43:1062
633 1082. doi: 10.1016/j.ijrmms.2006.03.006

634 Cappa F, Guglielmi Y, Soukatchoff VM, et al. (2004) Hydromechanical modeling of a large
635 moving rock slope inferred from slope levelling coupled to spring long-term
636 hydrochemical monitoring: example of the La Clapi re landslide (Southern Alps,
637 France). *Journal of Hydrology* 291:67–90. doi: 10.1016/j.jhydrol.2003.12.013

638 Cappa F, Guglielmi Y, Viseur S, Garambois S (2014) Deep fluids can facilitate rupture of
639 slow-moving giant landslides as a result of stress transfer and frictional weakening.
640 *Geophys Res Lett* 41:61–66. doi: 10.1002/2013GL058566

641 Cervi F, Ronchetti F, Martinelli G, et al. (2012) Origin and assessment of deep groundwater
642 inflow in the Ca Lita landslide using hydrochemistry and in situ monitoring. *Hydrol
643 Earth Syst Sci* 16:4205–4221. doi: 10.5194/hess-16-4205-2012

644 Chanut M-A, Vallet A, Dubois L, Duranthon J-P (2013) Mouvement de versant de
645 S chilienne: relations entre déplacements de surface et précipitations analyse
646 statistique. *Journ es Al a Gravitaire* 2013

647 Charlier J-B, Bertrand C, Binet S, et al. (2010) Use of continuous measurements of dissolved
648 organic matter fluorescence in groundwater to characterize fast infiltration through an
649 unstable fractured hillslope (Valabres rockfall, French Alps). *Hydrogeol J* 18:1963
650 1969. doi: 10.1007/s10040-010-0670-5

651 Chigira M (1992) Long-term gravitational deformation of rocks by mass rock creep.
652 *Engineering Geology* 32:157–184. doi: 10.1016/0013-7952(92)90043-X

653 Clark ID, Fritz P (1997) *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press

654 Clauser C (1992) Permeability of crystalline rocks. *Eos, Transactions American Geophysical
655 Union* 73:233–238. doi: 10.1029/91EO00190

656 Corominas J, Moya J, Ledesma A, et al. (2005) Prediction of ground displacements and
657 velocities from groundwater level changes at the Vallcebre landslide (Eastern
658 Pyrenees, Spain). *Landslides* 2:83–96. doi: 10.1007/s10346-005-0049-1

659 Debieche T-H, Bogaard T, Marc V, et al. (2012) Hydrological and hydrochemical processes
660 observed during a large-scale infiltration experiment at the Super-Sauze mudslide
661 (France). *Hydrological Processes* 26:2157–2170. doi: 10.1002/hyp.7843

- 662 Dongarr G, Manno E, Sabatino G, Varrica D (2009) Geochemical characteristics of waters in
663 mineralised area of Peloritani Mountains (Sicily, Italy). *Applied Geochemistry*
664 24:900–914. doi: 10.1016/j.apgeochem.2009.02.002
- 665 Durville J-L, Kasperki J, Duranthon J-P (2009) The S chilienne landslide: monitoring and
666 kinematics. *First Italian Workshop on Landslides*. Napoli, Italia, pp 174–180
- 667 Federico A, Popescu M, Elia G, et al. (2012) Prediction of time to slope failure: a general
668 framework. *Environ Earth Sci* 66:245–256. doi: 10.1007/s12665-011-1231-5
- 669 Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, Allègre CJ (1999) Global silicate weathering and CO₂
670 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*
671 159:3–30. doi: 10.1016/S0009-2541(99)00031-5
- 672 Gat JR (1996) Oxygen and Hydrogen Isotopes in the Hydrologic Cycle. *Annual Review of*
673 *Earth and Planetary Sciences* 24:225–262. doi: 10.1146/annurev.earth.24.1.225
- 674 Guglielmi Y, Cappa F, Binet S (2005) Coupling between hydrogeology and deformation of
675 mountainous rock slopes: Insights from La Clapière area (southern Alps, France).
676 *Comptes Rendus Geoscience* 337:1154–1163. doi: 10.1016/j.crte.2005.04.016
- 677 Guglielmi Y, Vengeon JM, Bertrand C, et al. (2002) Hydrogeochemistry: an investigation
678 tool to evaluate infiltration into large moving rock masses (case study of La Clapière
679 and S chilienne alpine landslides). *Bulletin of Engineering Geology and the*
680 *Environment* 61:311–324.
- 681 Helmstetter A, Garambois S (2010) Seismic monitoring of S chilienne rockslide (French
682 Alps): Analysis of seismic signals and their correlation with rainfalls. *Journal of*
683 *Geophysical Research* 115:F03016. doi: 10.1029/2009JF001532
- 684 Hilley GE, Chamberlain CP, Moon S, et al. (2010) Competition between erosion and reaction
685 kinetics in controlling silicate-weathering rates. *Earth and Planetary Science Letters*
686 293:191–199. doi: 10.1016/j.epsl.2010.01.008
- 687 Hong Y, Hiura H, Shino K, et al. (2005) The influence of intense rainfall on the activity of
688 large-scale crystalline schist landslides in Shikoku Island, Japan. *Landslides* 2:97–105.
689 doi: 10.1007/s10346-004-0043-z
- 690 Huang A-B, Lee J-T, Ho Y-T, et al. (2012) Stability monitoring of rainfall-induced deep
691 landslides through pore pressure profile measurements. *Soils and Foundations* 52:737–
692 747. doi: 10.1016/j.sandf.2012.07.013
- 693 Iverson RM (2000) Landslide triggering by rain infiltration. *Water Resources Research*
694 36:1897–1910. doi: 10.1029/2000WR900090
- 695 Le Roux O, Jongmans D, Kasperski J, et al. (2011) Deep geophysical investigation of the
696 large S chilienne landslide (Western Alps, France) and calibration with geological
697 data. *Engineering Geology* 120:18–31. doi: 10.1016/j.enggeo.2011.03.004

- 698 Lebrouc V, Schwartz S, Baillet L, et al. (2013) Modeling permafrost extension in a rock slope
699 since the Last Glacial Maximum: Application to the large S chilienne landslide
700 (French Alps). *Geomorphology* 198:189–200. doi: 10.1016/j.geomorph.2013.06.001
- 701 Leibundgut C, Maloszewski P, Kils C (2011) *Tracers in Hydrology*. John Wiley & Sons
- 702 Lin P-Y, Tsai LL-Y (2012) A hydrochemical study of Hungtsaiping landslide area, Nantou,
703 Taiwan. *Environ Earth Sci* 67:1045–1060. doi: 10.1007/s12665-012-1564-8
- 704 Lis G, Wassenaar LI, Hendry MJ (2008) High-Precision Laser Spectroscopy D/H and
705 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Measurements of Microliter Natural Water Samples. *Anal Chem* 80:287
706 293. doi: 10.1021/ac701716q
- 707 Marchal J-C (1998) Les circulations d'eau dans les massifs cristallins alpins et leurs relations
708 avec les ouvrages souterrains. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
709 (EPFL)
- 710 Marchal J-C, Etcheverry D (2003) The use of ^3H and $\delta^{18}\text{O}$ tracers to characterize water
711 inflows in Alpine tunnels. *Applied Geochemistry* 18:339–351.
- 712 Meric O, Garambois S, Jongmans D, et al. (2005) Application of geophysical methods for the
713 investigation of the large gravitational mass movement of S chilienne, France. *Can
714 Geotech J* 42:1105–1115. doi: 10.1139/t05-034
- 715 Penna D, Stenni B, Sonda M, et al. (2010) On the reproducibility and repeatability of laser
716 absorption spectroscopy measurements for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic analysis. *Hydrol
717 Earth Syst Sci* 14:1551–1566. doi: 10.5194/hess-14-1551-2010
- 718 Pilić, Perrier F, Richon P (2004) Dual porosity mechanism for transient groundwater and gas
719 anomalies induced by external forcing. *Earth and Planetary Science Letters* 227:473
720 480. doi: 10.1016/j.epsl.2004.07.043
- 721 Pisani G, Castelli M, Scavia C (2010) Hydrogeological model and hydraulic behaviour of a
722 large landslide in the Italian Western Alps. *Nat Hazards Earth Syst Sci* 10:2391–2406.
723 doi: 10.5194/nhess-10-2391-2010
- 724 Rochet L, Giraud A, Antoine P, Verdard H (1994) La déformation du versant sud du mont-sec
725 dans le secteur des ruines de S chilienne (Isère). *Bulletin of the International
726 Association of Engineering Geology* 50:75–87. doi: 10.1007/BF02594959
- 727 Rutqvist J, Stephansson O (2003) The role of hydromechanical coupling in fractured rock
728 engineering. *Hydrogeology Journal* 11:7–40. doi: 10.1007/s10040-002-0241-5
- 729 Sun J, Liu Q, Li J, An Y (2009) Effects of rainfall infiltration on deep slope failure. *Science in
730 China Series G: Physics Mechanics and Astronomy* 52:108–114. doi: 10.1007/s11433-
731 009-0004-6
- 732 Tullen P (2002) Méthodes d'analyse du fonctionnement hydrogéologique des versants
733 instables. PhD thesis, EPFL

734 Vallet A, Bertrand C, Fabbri O, Mudry J (2014) A new method to compute the groundwater
735 recharge for the study of rainfall-triggered deep-seated landslides. Application to the
736 S chilienne unstable slope (western Alps). Hydrol Earth Syst Sci Discuss 11:6343
737 6403. doi: 10.5194/hessd-11-6343-2014

738 Van Asch TWJ, Buma J, van Beek LP. (1999) A view on some hydrological triggering
739 systems in landslides. Geomorphology 30:25-32. doi: 10.1016/S0169-
740 555X(99)00042-2

741 Vengeon JM (1998) D formation et rupture des versants en terrain m tamorphique
742 anisotrope: Apport de l tude des Ruines de S chilienne. PhD thesis, Universit
743 Joseph Fourier I

744

5. Appendix 1: monitoring network

Hydrochemistry data and the conceptual models of Vengeon (1998) and Guglielmi et al. (2002) were used as a baseline to design the monitoring network and to select the injection locations of the artificial tracers. For each point of the monitoring network the Table 5 details, the location name and the type. The S chilienne studied site has a strong anthropic pressure, with many public and private water supply springs, making spring flow estimation difficult. Most of the monitored spring (Fig. 1) flows are (i) the overflow leftover from water withdraws (S5, S6, S9, S11, S13, S15, S18, S19, S20, S21, S25), (ii) single points in areas with multiple resurgences, (S1, S2, S3, S4, S10, S12, S14, S24, G5) and (ii) water leakage/inflow collected with the mean of vinyl sheets in galleries (G1, G2, G3, G4).

Among the 30 springs identified across the S chilienne massif, none is located in the unstable zone. However, three ancient mining galleries, situated at 900, 670 and 585 m asl (G900, G670, G585), and a gallery excavated to survey the landslide at 710 m asl (G710) are located within the unstable zone, with lengths of 60 m, 88m, 240m and 240m, respectively (Fig. 1). All these galleries have a north-south orientation, except the G670 one which is oriented N155 and which intersect the unstable zone. Only the G585 gallery is located in the most active zone of the landslide. G585 and G710, both located in the unstable zone, show water inflow and/or leakage suitable for monitoring. Unfortunately, the G585 is no longer accessible and was only sampled by Vengeon (1998) and monitored for tracer test surveys. Another gallery (EDF gallery, French Electricity Company) is also located at the foot of the landslide slope at an elevation of about 425 m asl. These galleries show bare rock, except the EDF gallery where some highly fractured zones were covered with concrete.

A piezometer (P1) is located near the G710 gallery. It recorded the water level from November 2009 to April 2010, before being clogged. For the water isotope survey, five

hermetically closed rain collector tanks (C1, C2, C3, C4 and C5) were buried about one meter deep and wrapped with an isotherm cover to avoid isotope fractionation due to the fluctuations of the atmosphere temperature. Rain collector points were installed every 200 m in elevation from 640 to 1520 m asl, covering most of the massif hosting the landslide (Fig. 1). Two rain collector locations (C1 and C2), respectively installed in woodland and in grassland (the two main vegetation types of the landslide recharge area), were coupled with a lysimeter.

The EDF gallery outlet (S7), the Romanche river (S8 and S22) and the Rif Bruyant stream (S26) were added to the monitoring network. Additionally, the EDF gallery was also monitored for a unique water chemistry survey (March 2002) during maintenance of the EDF gallery. The G900 gallery was used only for tracer test survey. Demolition works of a hydropower plant, after tracing survey, modified the flow path of S16 which is now flowing directly to alluvial aquifer. S23 and S17 were only monitored for the tracer test survey.

Special instrumentations and sample rates were implemented for the two tracer tests in 2001 and 2002. For the multi-tracing survey performed in April 2001, the monitoring survey lasted for two months, and sample rate was adapted according to survey time by decreasing the sampling resolution (Fig. 1). G5, S5 and S6 springs were monitored with an automatic sampler. Activated charcoal packets and manual water sampling were implemented at S1, S4, S9, S11, S13, S15, S18, S19 and S20. Only charcoal monitoring was performed on the remaining springs. In the reiterated tracer test from gallery G585 (I3-B test), only hand samplings were performed in all water inflows of the EDF gallery, between kilometric points 5 and 7 during the 2 days following the injection day (Fig. 3e).

6. Appendix 2: Sample analysis

Survey of the tracer tests

Artificial tracers (Uranin, Eosin, Rhodamin B and Sodium naphthionate) were extracted from charcoal adsorbents using an eluent (ethanol mixed with ammonia) by a fluorescence spectrometer (Perkin-Elmer UV-Spectrometer Model). Accuracy depends on the natural organic matter content, which is highly variable through precipitations events

Oxygen stable isotope

Water samples were collected in glass vials with caps with an additional parafilm to prevent from any possible evaporation. Oxygen stable isotope were analyzed with the Liquid Water Isotope Analyzers method (LWIA) using off-axis integrated cavity output spectroscopy analyzer (OA-ICOS), model DLT-100, manufactured by Los Gatos Research Inc. For more details about method accuracy, precision and repeatability, see Penna et al. (2010) and Lis et al. (2008). Isotopic analyses were performed at the Faculty of Civil Engineering and Geosciences at the Delft University of Technology in the Netherlands.

Field measurement

The pH, water electrical conductivity and temperature were measured on site with a WTW apparatus model LF30 (a Xylem Inc. branch). The probes were calibrated before each campaign with standard buffer solutions. Measurements are reduced to the standard temperature of 25 °C with a respective accuracy of 0.1 pH units and 0.1 µS/cm.

Water chemistry analysis

812 Water samples were collected in polyethylene bottles and were filtered at 0.45 μ m. Analyses
813 of Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} were performed by atomic absorption spectrometry (AA 100 Perkin
814 Elmer) with detection limits of 0.01; 0.5; 0.1 and 0.1 mg/L, respectively. Analyses of SO_4^{2-} ,
815 NO_3^- and Cl^- were performed by high pressure ion chromatography (Dionex DX 100) with
816 detection limits of 0.1; 0.05 and 0.1 mg/L, respectively. The concentrations in HCO_3^- were
817 measured by acid titration with a N/50 H_2SO_4 , within at most 48 hours after sampling, with 1
818 % accuracy. For the S chilienne hydrochemical conditions (pH between 6 and 8.5), total and
819 carbonate alkalinity can be considered as equalling to HCO_3^- concentration. Only analyses
820 which have a charge balance lower than 10 % were taken into account. Silica was analyzed
821 with a spectrophotometer (Spectroquant, Pharo 300, Merck) using a silica-test kit (Merck)
822 with 3 % accuracy. Chemistry analyses were performed at the Chrono-Environnement
823 laboratory at the University of Franche-Comt .

824

825 Table 1 Settings of the multi-tracer test of April 2001

Injection location	Tracer	Date	Tracer (kg)	Water (m ³)
I2	Rhodamine	10-April-2001 10:00	5	8
I1	Sodium naphthionate	10-April-2001 13:00	6	30
I4	Uranin	10-April-2001 17:00	8	3
I3	Eosin	11-April-2001 12:00	5	●

826

827 Table 2 Origin of minerals according to rock types (B: bedrock, SC: Sedimentary cover) and
828 stoichiometric formulae

Lithology	Minerals	Stoichiometric formulae	Water ion release
B	Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Na, HCO_3
B	Muscovite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	K, HCO_3
B	Clinochlore-14A	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Mg
B	Phlogopite	$\text{KAlMg}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Mg, K
B	Phengite	$\text{K}_{0.6}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.8}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	K, Mg
B (veins)/SC	Calcite	CaCO_3	Ca, HCO_3
SC	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Ca, Mg, HCO_3
B	Goethite	FeOOH	Fe
B	Pyrite	FeS_2	Fe, SO_4 , H^+

829

830 Table 3 Inverse model conditions: mineral phases and initial water rain water composition
831 from Atteia (1994).

Phases	Rain water	
Albite	Temp (°C)	20
Muscovite	pH	6
Clinochlore-14A	pe	4
Phlogopite	Ca (meq/L)	3.85E ⁻⁰²
Phengite	Mg(meq/L)	4.42E ⁻⁰²
Calcite	Na(meq/L)	7.39E ⁻⁰³
Dolomite	K(meq/L)	1.25E ⁻⁰³
Goethite	Fe(meq/L)	5.45E ⁻⁰⁵
Pyrite	Al(meq/L)	1.15E ⁻⁰⁴
O ₂ (g)	S(6) (meq/L)	1.50E ⁻⁰²
CO ₂ (g)	Cl(meq/L)	equilibrate
	HCO ₃ (meq/L)	2.41E ⁻⁰²
	SiO ₂ (mmol/L)	5.30E ⁻⁰¹

832

833 Table 4 Physico-chemical parameters and major ions of the monitoring springs. Values are
834 the average from the number of gather samples. SN: sample number. HF: Hydrochemical
835 facies, Temp.: temperature (°C), EC: electrical conductivity (S/cm), ionic concentrations in
836 meq/L, n.a. = non-analysed.

HF	Station ID	Water Type	SN	Temp. (field)	pH (field)	EC (field)	Ca meq/l	Mg meq/l	Na meq/l	K meq/l	Cl meq/l	HCO ₃ meq/l	SO ₄ meq/l	SiO ₂ mmol/l
1	S12	Ca-HCO ₃	5	10.22	7.72	120.00	0.88	0.21	0.09	0.01	0.03	0.86	0.16	0.14
2	S24	Mg-Ca- HCO ₃	5	10.30	7.57	202.80	1.05	0.93	0.15	0.01	0.06	1.59	0.41	0.17
	S9	Mg-Ca- HCO ₃	4	12.10	7.52	538.80	2.69	3.16	0.19	0.02	0.06	4.28	1.62	0.16
	S10	Mg-Ca- HCO ₃	4	11.47	7.94	455.80	2.59	2.32	0.16	0.02	0.04	3.84	1.12	0.16
	S11	Mg-Ca- HCO ₃	2	9.90	7.75	440.50	2.50	2.32	0.14	0.02	0.04	3.75	1.06	0.15
	S25	Mg-Ca- HCO ₃	5	13.66	7.86	367.00	1.95	1.87	0.18	0.02	0.08	3.04	0.75	0.16
3	G1	Mg-Ca-SO ₄ - HCO ₃	4	11.75	8.08	872.50	5.10	4.79	0.26	0.04	0.05	3.43	5.88	0.12
	G2	Mg-Ca-SO ₄	4	12.10	7.67	384.30	1.98	1.80	0.21	0.05	0.05	0.61	3.18	0.23
	G3	Mg-Ca- HCO ₃ -SO ₄	1	10.10	7.05	314.00	1.55	2.09	n.a.	n.a.	0.33	2.64	1.03	n.a
	G4	Mg-Ca- HCO ₃ -SO ₄	2	10.55	7.44	446.00	2.03	3.04	n.a.	n.a	0.07	2.92	2.29	n.a
	G5	Mg-Ca-SO ₄ - HCO ₃	3	10.10	7.37	629.70	2.22	5.07	n.a.	n.a	0.06	3.47	3.92	0.14
4	S4	Ca Mg-HCO ₃ -SO ₄	5	11.22	7.56	354.80	2.88	0.68	0.21	0.02	0.18	2.05	1.36	0.12
	S13	Ca Mg-HCO ₃ -SO ₄	5	8.62	7.85	522.40	4.20	1.46	0.10	0.02	0.03	3.30	2.30	0.12
	S14	Ca Mg-HCO ₃ -SO ₄	5	11.50	7.77	332.20	2.31	1.07	0.15	0.01	0.09	2.51	0.80	0.13
	S15	Ca Mg-HCO ₃ -SO ₄	5	11.24	7.54	465.20	3.53	1.42	0.13	0.02	0.09	3.25	1.58	0.12
	S18	Ca Mg-HCO ₃ -SO ₄	5	8.92	7.63	481.80	4.06	1.21	0.10	0.01	0.13	3.87	1.36	0.12
	S20	Ca Mg-HCO ₃ -SO ₄	5	10.66	7.50	521.20	4.25	1.41	0.12	0.02	0.06	3.58	1.97	0.12
	S21	Ca Mg-HCO ₃ -SO ₄	3	12.00	7.70	499.70	3.99	1.33	0.12	0.01	0.06	3.40	1.93	0.12

837

838 Table 5 List of the points of the monitoring network with their location name and type

Location code	Location name	Type	Location code	Location name	Type
S1	Vizille	Spring	S22	Romanche	Stream
S2	Vizille	Spring	S23	Mulet	Spring
S3	Vizille	Spring	S24	Les Aillouds	Spring
S4	Vizille	Spring	S25	Mounier	Spring
S5	Dhuy	Spring	S26	Rif-Bruyant	Stream
S6	Reine	Spring	C1	Gallery 710	rain collector lysimeter
S7	Gallery EDF	Gallery outlet	C2	Madeleine	rain collector lysimeter
S8	Romanche	Stream	C3	Fonafrey	rain collector
S9	Cornier	Spring	C4	Rochassier	rain collector
S10	Chemin Mont-Jean	Spring	C5	Pic-Oeilly	rain collector
S11	Mont-Jean	Spring	G1	Gallery 710-1	Water inflow
S12	Pleney	Spring	G2	Gallery 710-2	Water inflow
S13	Fonafrey	Spring	G3	Gallery 585-1	Water inflow
S14	Thiebaud-EDF	Spring	G4	Gallery 585-2	Water inflow
S15	Thiebaud-Lavoir	Spring	G5	Gallery 585-3	Water inflow
S16	Noyer-Chute	Spring	I1	Gallery 900	Fractures
S17	Clobasse	Spring	I2	Crevasse	Rock crevasse
S18	Clos-B nit	Spring	I3	Gallery 585	Fractures
S19	Finet	Spring	I4	Rochassier	Sinkhole
S20	Les Mathieux	Spring	P1	Gallery 710	Piezometer
S21	La Bathie	Spring			

839

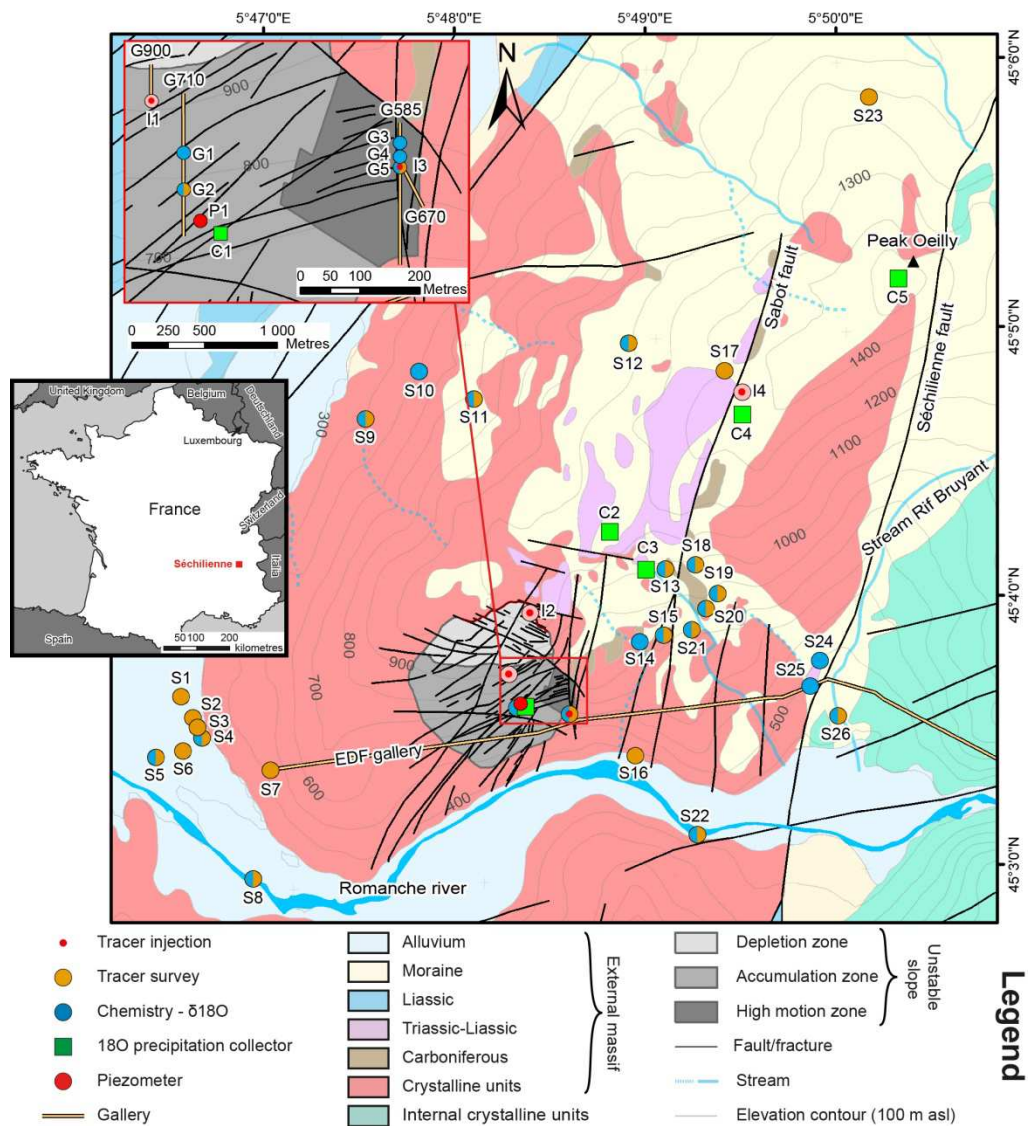


Fig. 1 Site map and monitoring network. The unstable slope boundary is defined according to the geophysical survey of Leroux et al. (2011)

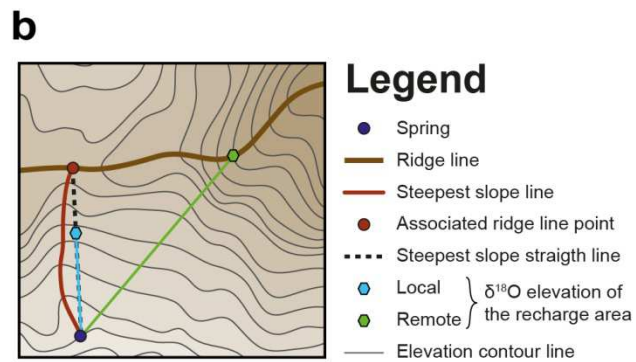
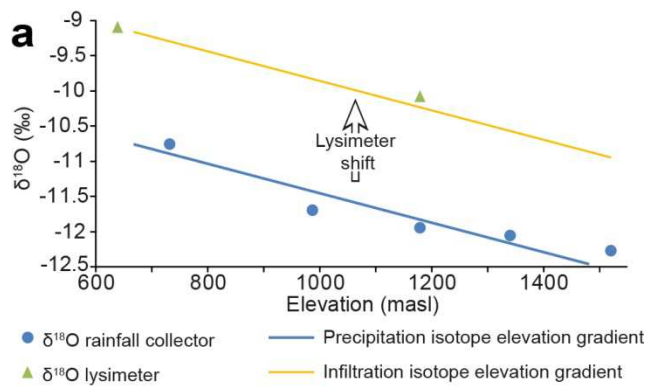


Fig. 2 Illustration of the methods implemented for the $\delta^{18}\text{O}$ analysis. (a) Determination of the isotope elevation gradient for precipitation and infiltration. (b) Spatial analysis of the $\delta^{18}\text{O}$ elevation of the spring recharge area

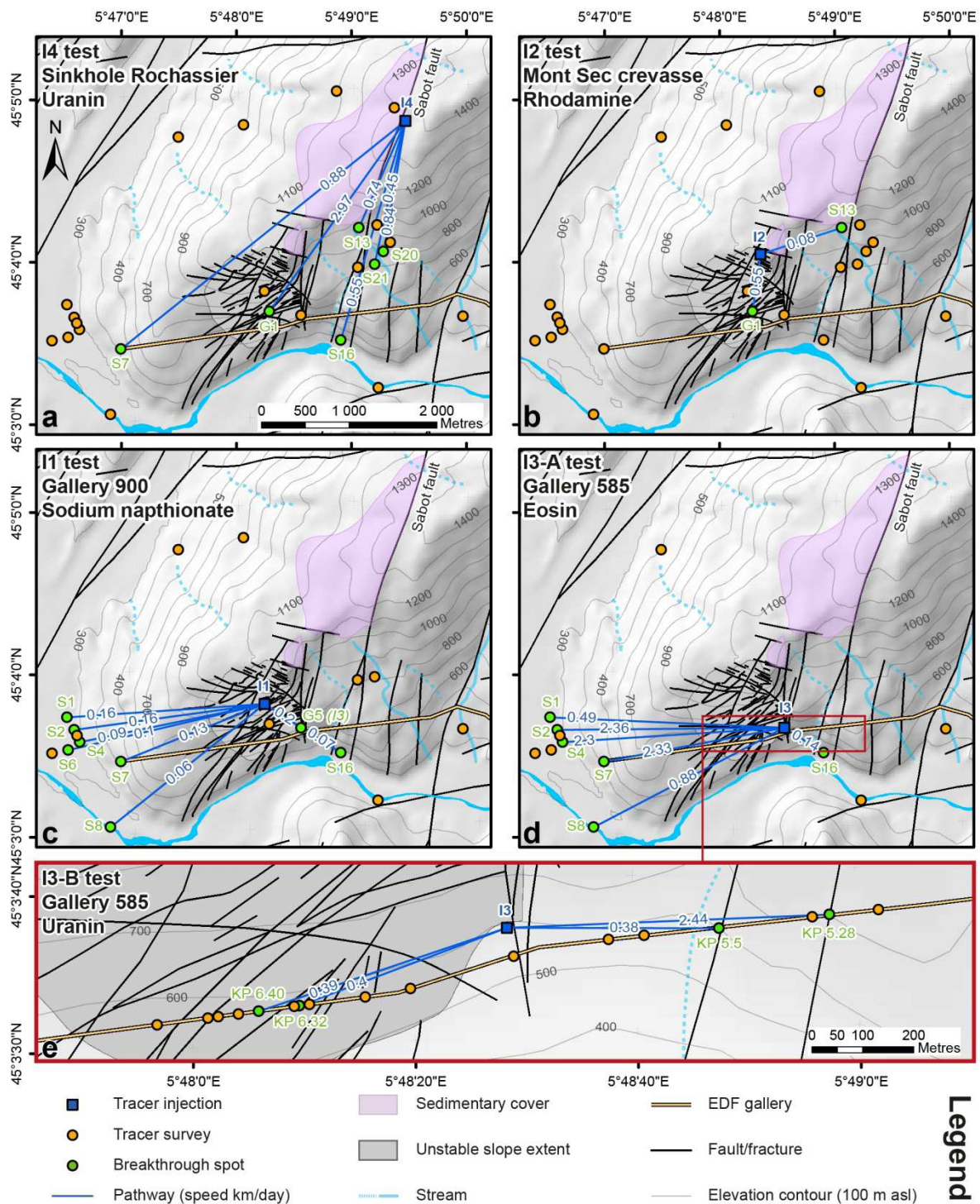
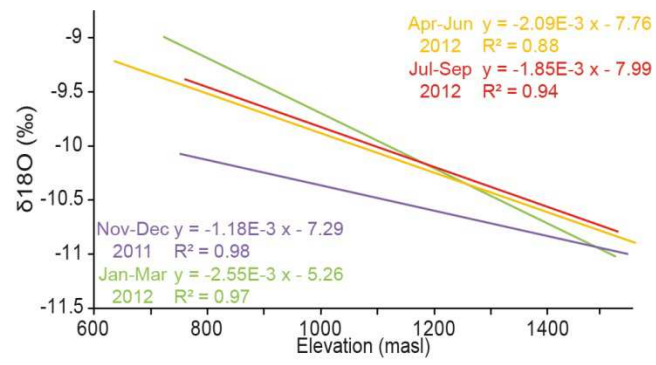


Fig. 3 Tracer-tests analysis of April 2001 and March 2002 campaigns with (a) I4 test, (b) I2 test, (c) I1 test, (d) I3-A test and (e) I3-B test.



851

852 Fig. 4 Isotope elevation gradients for the four seasonal water sampling campaigns

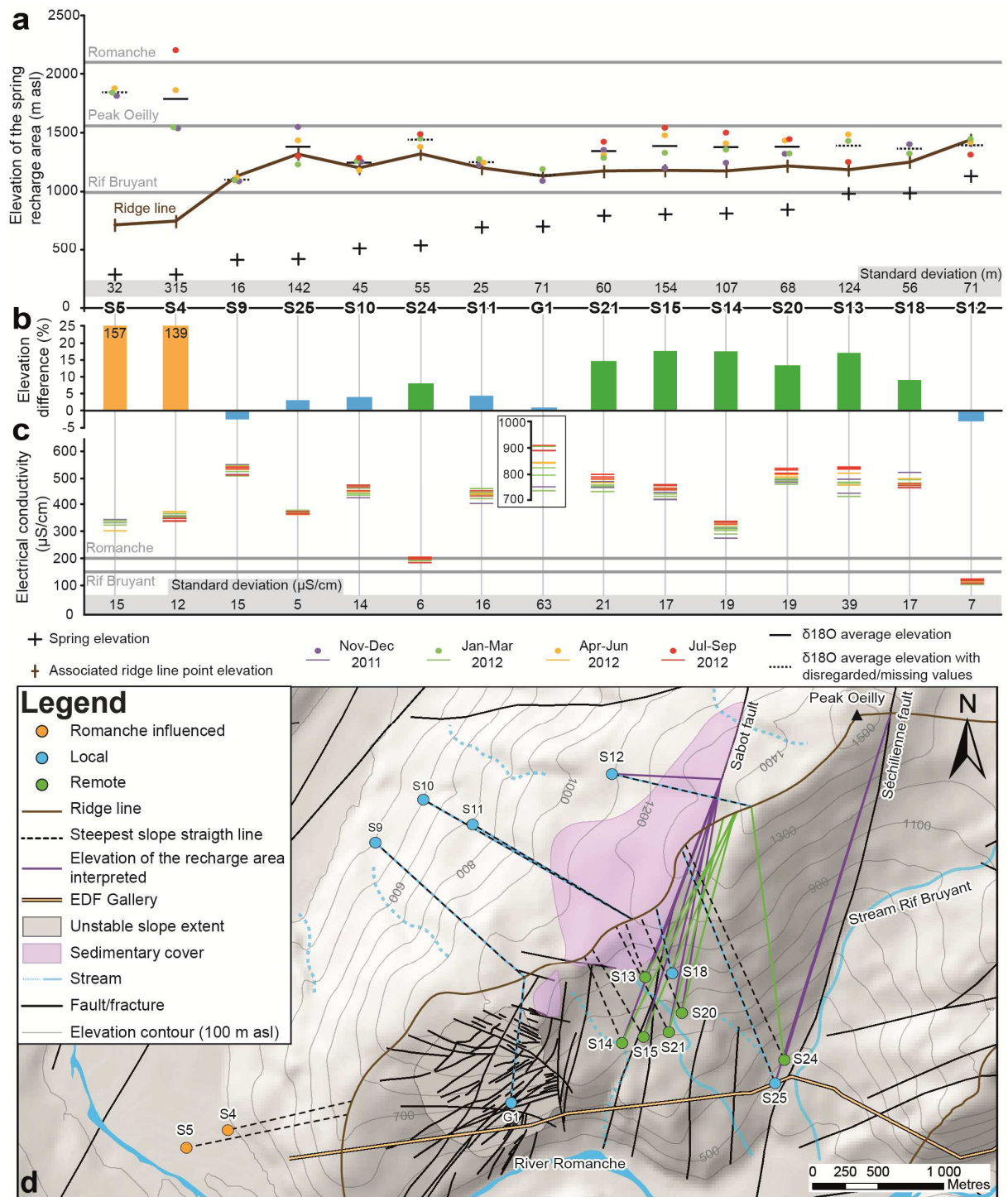


Fig. 5 Seasonal analysis of $\delta^{18}\text{O}$ and electrical conductivity of springs. (a) Seasonal $\delta^{18}\text{O}$ estimated elevation of springs plotted relative to spring elevation, associated ridge line elevation, and $\delta^{18}\text{O}$ estimated elevation of surface network (Romanche and Rif Bruyant). (b) Difference between the average spring recharge area elevation and the associated ridge line point elevation. (c) Seasonal analysis of electrical conductivity plotted relative to surface network signal (Romanche and Rif Bruyant). (d) Spatial analysis of the $\delta^{18}\text{O}$ elevation the spring recharge area

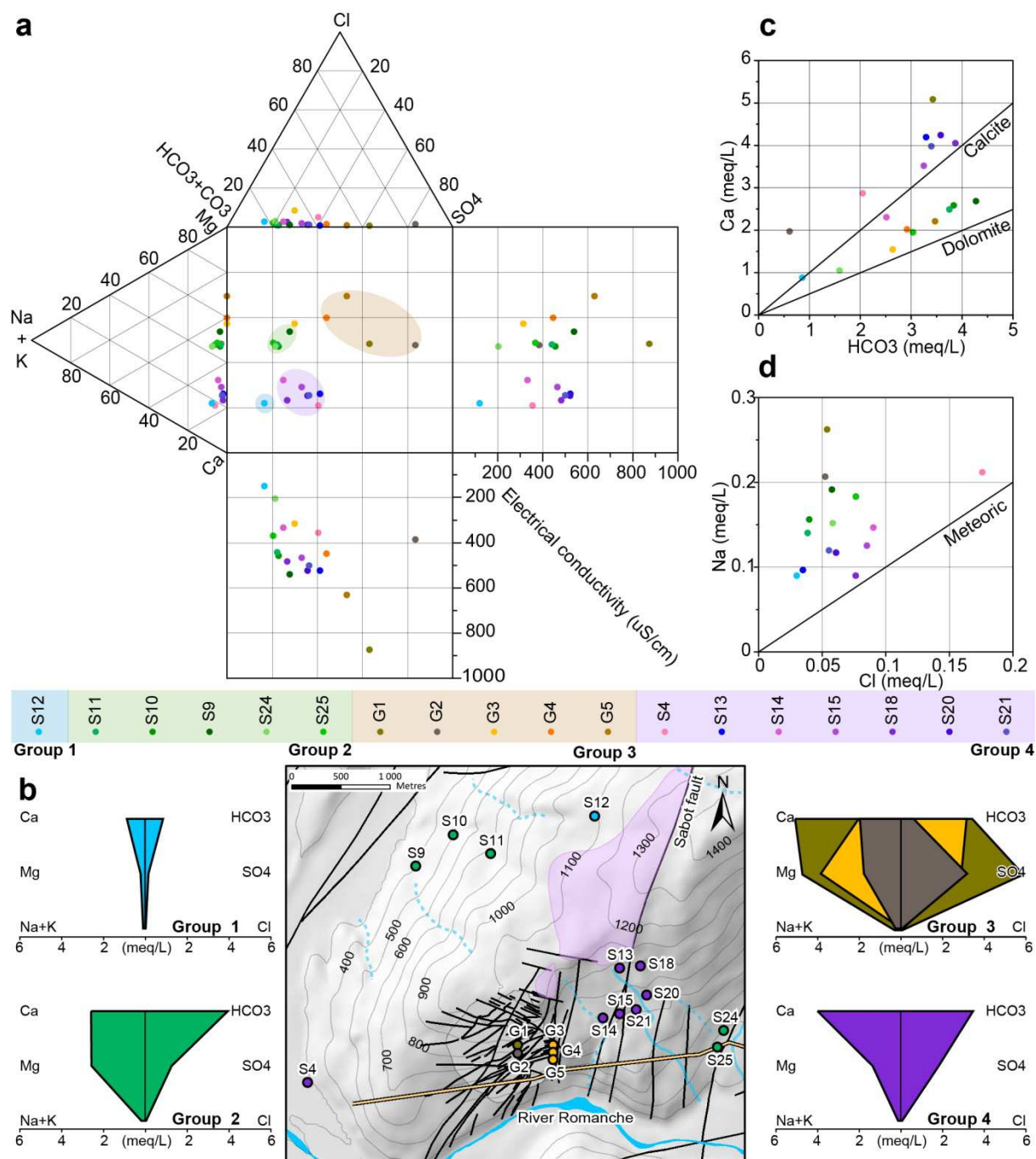


Fig. 6 Hydrochemistry analysis with (a) Durov diagram, (b) spatial analysis and Stiff diagrams and scatter plots of chemical concentrations: (c) Ca vs. HCO_3 and (d) Na vs. Cl

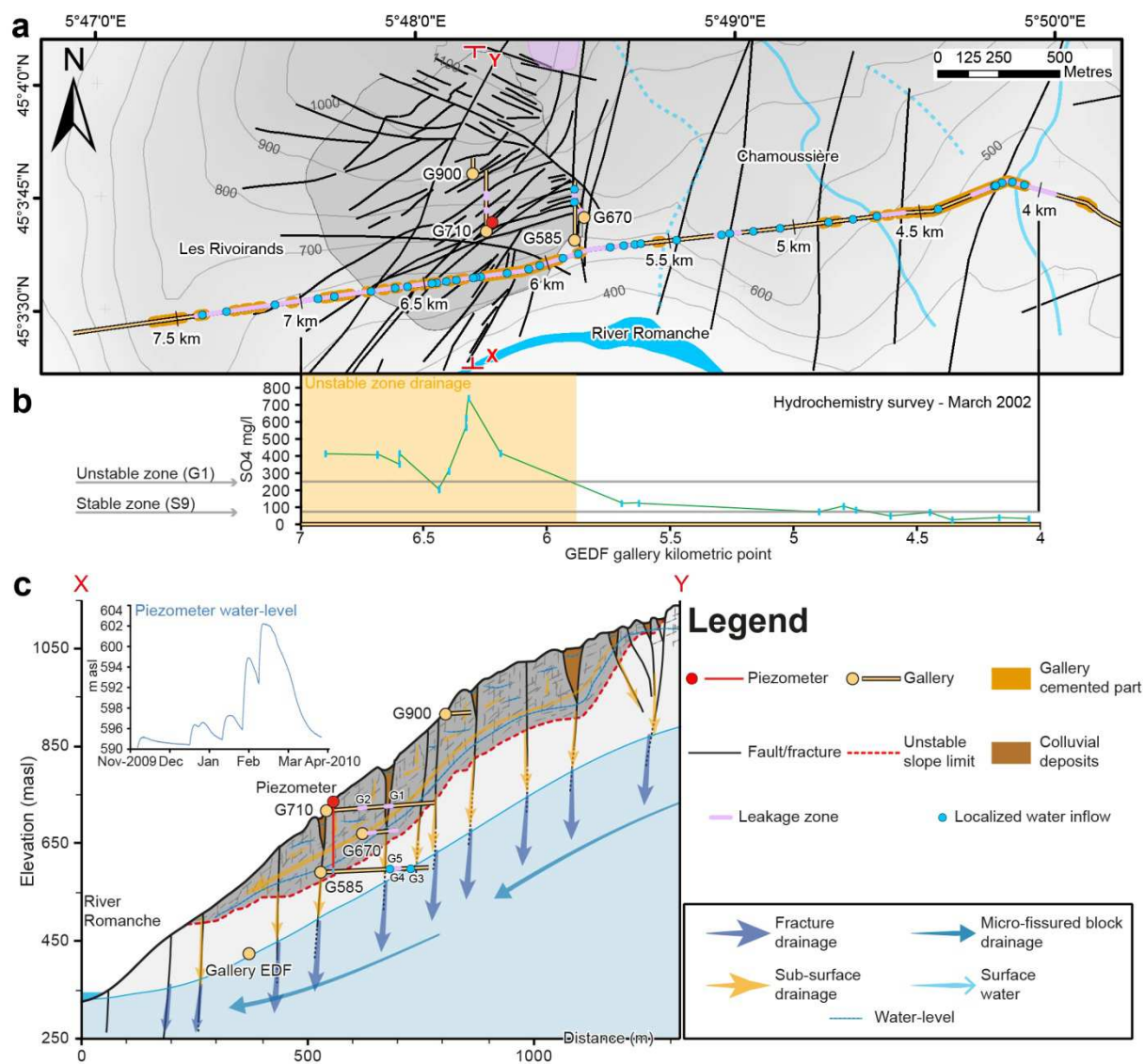


Fig. 7 Gallery survey. (a) Spatial analysis of water inflows. (b) SO₄ concentration of the EDF gallery water inflows. (c) Cross-section analysis of water inflows. The cross-section of the unstable zone is modified after Lebrouc et al. (2013). The unstable slope boundary is defined according to the geophysical survey of Leroux et al. (2011)

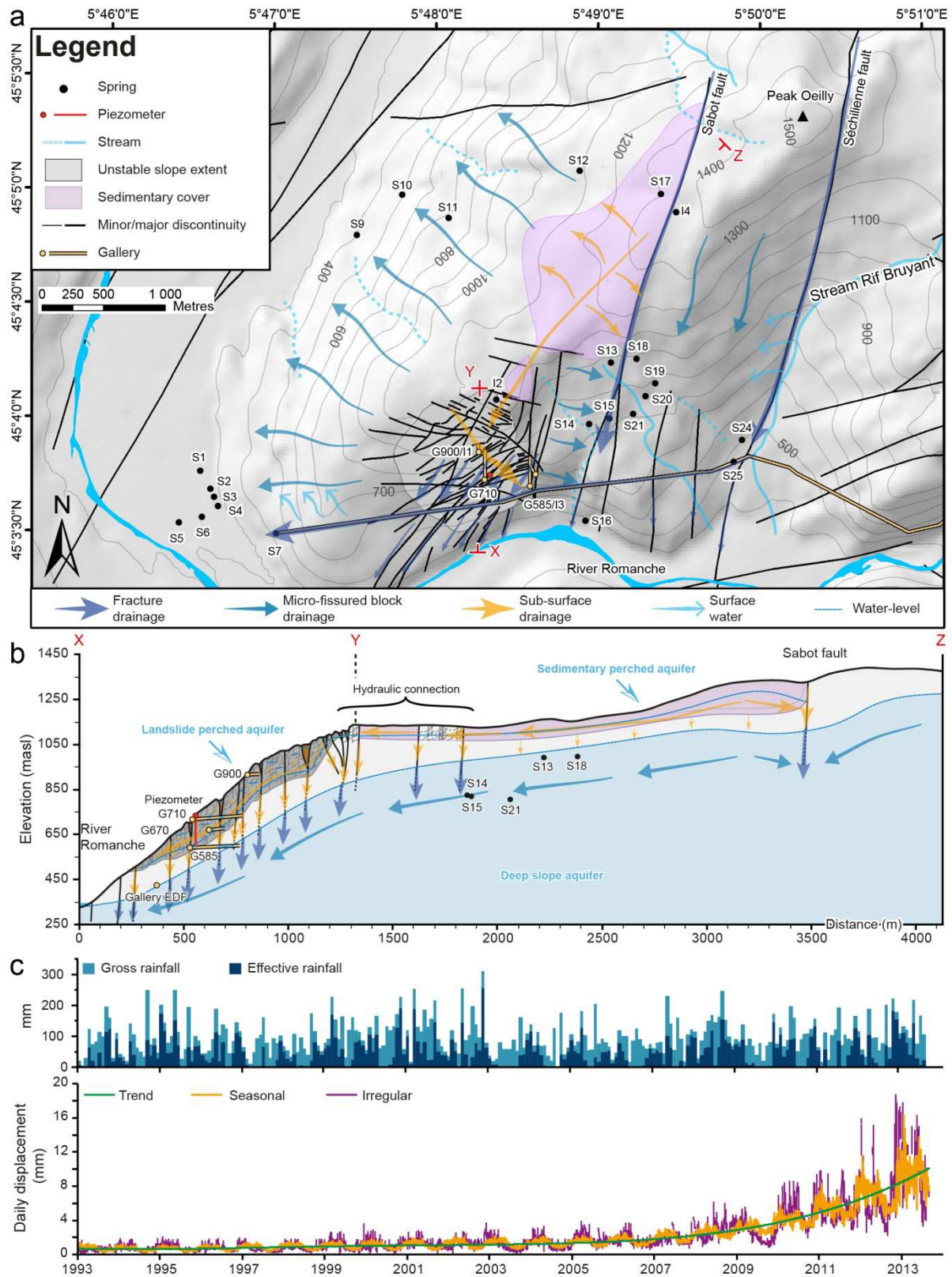


Fig. 8 Sketch of the groundwater conceptual model. (a) Spatial sketch. (b) Cross-section sketch. (c) Time series analysis of A13 extensometer displacement. The cross-section of the unstable zone is modified after Lebrouc et al. (2013). The unstable slope boundary is defined according to the geophysical survey of Leroux et al. (2011)

In Situ Study of Hydrochemical Response of a Fractured-Layered Carbonate Regional Aquifer: Comparative Analyses of Natural Infiltration and Artificial Leakage of a Large Dam Lake (Voglans, Jura, France)

C. Bertrand, Y. Guglielmi, S. Denimal, J. Mudry and G. Deveze

Abstract Leakage detection and prediction of fractured rocks is an important question in hydropower engineering. Some of large water reservoirs are built in karstic carbonate areas. In order to understand underground circulations in the limestone/dolomite foundation of Voglans dam (Jura, France), analysis of groundwater chemistry, according to geological conditions, is used. Statistical analyses (PCA and DFA) are used (i) to characterise more precisely the low contrast in chemical composition resulting from the interaction between surface water, groundwater and carbonate environment, and (ii) to reclassify individuals in homogeneous groups with respect to the variables studied. Three hydrodynamic behaviours were determined in the sector. The area of influence of the rapid transit of the lake water varies with the seasons, and particularly in response to changes of the water level of the lake. The hydrostatic pressure of the water column has an influence on the opening and closing of cracks at the bottom of the dam.

C. Bertrand (✉) · S. Denimal · J. Mudry
Chrono-Environnement, UMR 6249/CNRS University of Franche Comté,
16 Route de Gray, 25000 Besançon, France
e-mail: catherine.bertrand@univ-fcomte.fr

Y. Guglielmi
CEREGE UMR7330, CNRS - Aix-Marseille Université, 3 Place Victor Hugo,
13331 Marseille, France

G. Deveze
DIN/CEIDRE - Département TEGG, Service Géologie Géotechnique,
905 Avenue Du Camp de Menthe, 13097 Aix En Provence Cedex 02, France

1 Introduction

Leakage detection and prediction of fractured rocks is a relevant question in hydropower engineering, CO₂ sequestration in geological reservoirs/cap rock systems, tunnels and storage caverns, and in general fluid manipulations in the subsurface. Most of the dams have been experiencing these problems with respect to degrees of security and related sustainability in their lives. It can be useful to survey dam seepage by environmental isotopes and groundwater chemical analyses, according to geological condition. Some abundant information is provided by change of chemical and environmental isotope compositions after surface water seeping into stratum (Käss 1998; Mudry et al. 2008; Plata and Araguas 2002). In many cases, leakage passage existing in dam foundations can be detected by analysing hydrochemistry and isotope of groundwater in boreholes or springs (Kendall and McDonnell 1998). Large water reservoirs are sometimes built in karstified carbonate areas (De Waele 2008). The understanding and evaluation of environmental impacts of such human activities in karst are important to find a balance between development and preservation of these complex hydrogeological systems (Milanovic 2002, 2004). Moreover, in this managed system, water flows are constrained by varying hydraulic and mechanical limit conditions. In this latter case, these variations are conditioned by the water level in the reservoir, and induce increases of the stress applied on the dam's abutment (water weight) and pressure increase of the fluid, through the discontinuity network. These cumulative variations lead to significant changes in hydraulic properties of fractures, which convey water fluxes through the massif. Artificial tracer methods using purposefully drilled wells have been widely applied to detect the bypass routes of reservoir water in dam foundations built in carbonate terrain (Silar 1988). We propose to use natural tracing to constrain the hydrodynamic behaviour in the dam at two different hydrological contrasted seasons.

2 Study Site

2.1 Presentation

The Vouglans dam (Jura, France) is situated on the Ain course, in the outer area of the Jura. It is positioned on a large tabular structure oriented north–south. Runoff on the massif supporting the dam is guided by open discontinuities in the rock. These discontinuities are in the form of karstic long sub-horizontal lines, parallels to the stratification plans. They are interconnected by aligned vertical wells, following fault planes. The foundations of the dam have been concerned by two types of treatment: injections to form a grout curtain, and a drainage system consisting of tunnels and open drill holes. Drains allow to reduce water pressure in rocky foundation and piezometers allow the control of this water pressure, especially to

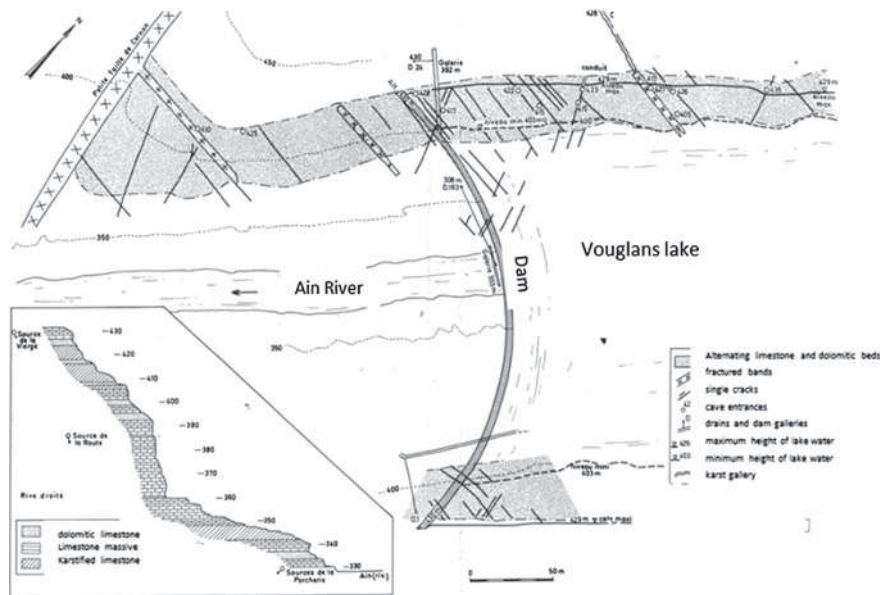


Fig. 1 Location and geological map of the Vouglans dam (Jura, France)

avoid uplift of the flood reception of slab spillways. The Vouglans massif is drained by a series of stepped sources (source de la Vierge, 430 m a.s.l.; source de la route, 385 m a.s.l.; source de la Porcherie, 330 m a.s.l.). The dam is an arch dam (Fig. 1) with a development peak of 427 m and a height of 103 m above the bed of the Ain. An “upstream” fissure is also observed, corresponding to a decollement zone between concrete and foundation upstream of the dam. Its average thickness is 25 m at the base and 6 m at the crest. In the dam, stepped galleries allow the control of the dam’s deformation. These galleries continue in rock support, where drains allow the control of lake leakage. The reservoir is located in the present valley of Ain river. The lake shows 1,600 ha area, and contains 605 mm³ of water volume. Its maximum depth is 100 m. The lake shows an amplitude variation of water level of about 34 m.

2.2 Measurements

In the massif and in the lake, physical and chemical parameters (pH, temperature, electrical conductivity, major cations and anions) have been measured in low water (June 2002) and high water (March 2004) periods, corresponding to two different levels of the lake water: 427 and 420.5 m a.s.l.

A total of 34 drains distributed in the entire dam have been sampled: on the right bank, six samples (numbers 1–6) have been taken in three galleries (348, 370

and 392 m a.s.l.). On the left side of the dam, two drains have been sampled (numbers 7 and 8) in two galleries (respectively, 365 and 338 m a.s.l.). At the base of the dam: 26 samples (numbers 9–34) have been collected in the perimeter gallery (303 m a.s.l.). Two points representative of the lake water are called 35 and 36. A sampling on three springs has also been performed at the ‘source de la Porcherie’ (n° 38; 330 m a.s.l.), the ‘source de la Route’ (n° 39; 385 m a.s.l.), and ‘source de la Vierge’ (n° 40; 430 m a.s.l.).

The pH, electrical conductivity and temperature were measured in the field with a WTW (LF30) apparatus. pH and electrical conductivity probes were calibrated on a regular basis with standard buffer solutions. Two depth profiles of temperature (°C), electrical conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$), and pH were obtained, using a specific probe (“Seabird” SBE19 probe CDT probe, accuracy: $T \pm 0.1$ °C, electrical conductivity ± 0.5 %, pH ± 0.01).

Water samples were collected in polyethylene bottles and were filtered at 0.45 μm . Analyses of Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} were performed by atomic absorption spectrometry (AA 100 Perkin–Elmer) with detection limits of 0.01; 0.5; 0.1 and 0.1 mg/L, respectively. Anion analyses of SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- were performed by high pressure ion chromatography (Dionex DX 100) with detection limits of 0.1; 0.05 and 0.1 mg/L, respectively. The HCO_3^- concentrations were measured by acidic titration with a N/50 H_2SO_4 , maximum 48 h after sampling(), with 1 % accuracy. For the Vouglans hydrochemical conditions (pH between 6 and 8.5), total and carbonate alkalinity can be considered as equalling HCO_3^- ion concentration. The calculated charge balance error for the reported analyses was performed with the PHREEQC code (Parkhurst and Appelo 1999). Analyses which display a charge balance lower than 10 % were only taken into account. Chemical analyses were performed at the Chrono-Environnement laboratory at the University of Franche-Comté in France.

3 Results

3.1 Different Water Source

Statistical analyses are used to characterise more precisely the low contrast in chemical composition, resulting from the interaction between surface water, groundwater and infiltration in a carbonated medium (PCA). The discriminant factor analysis is used in order to reclassify individuals in homogeneous groups in term of the variables studied (DFA).

3.1.1 Hydrochemical Groups

A principal component analysis (PCA) with the XLstat software has been performed, using all samples collected in the site, that is to say 11 physical and

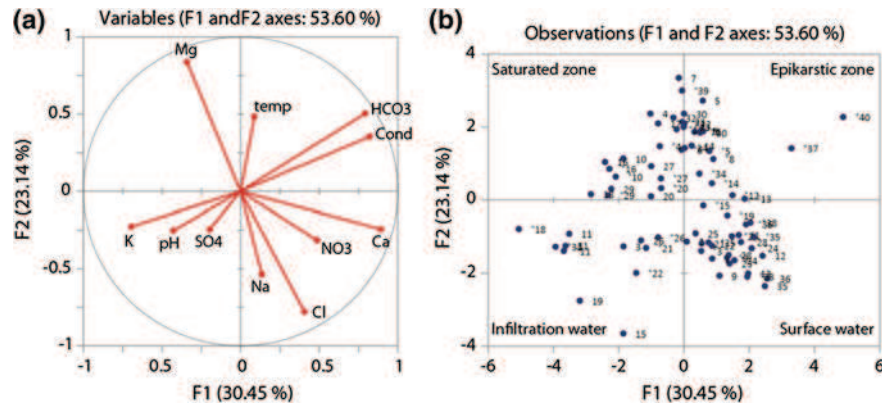


Fig. 2 Principal component analysis of the samples taken into the abutments and the drains of the dam and the lake. **a** Diagram variables. **b** Diagram of individuals (°1: June 2002 campaign, 1: March 2004 campaign)

chemical variables and 75 observations for the 2002 and 2004 data analysis. Averages values were used for both chemical profiles of the lake.

Figure 2 presents the PCA variables and observations. Regarding variables (Fig. 2a), bicarbonates are well correlated with electrical conductivity and are negatively correlated with potassium and sulphate. These variables outline a first axis on Factor 1 of surface water infiltration: potassium represents a shallow water origin, potassium being stored mainly in plants and partially leached during the decomposition of organic matter (Chaudhuri et al. 2007). Another origin is the human activity as manure application on calcareous soils (Griffioen 2001; Charlier et al. 2012). Bicarbonates are in turn essentially acquired during the interaction between the soil and the epikarst. On axis 2 Magnesium is anti-correlated to chlorides, nitrates and sodium. All of them are independent tracers defined by axis 1. Magnesium is a residence time tracer of carbonate reservoirs. He opposes anthropogenic markers that characterise superficial waters. Epikarst springs display high bicarbonates values and high electrical conductivity, while lake waters are characterised by high values of chloride, sodium and nitrates.

Regarding PCA observations, Fig. 2b shows the distribution of sampling points around these four poles. Points representative of the saturated zone are located in the galleries, on the right and left sides of the dam, as well as some central drains of the perimeter gallery. The springs ‘source de la Vierge’ and ‘source de la Route’ are draining epikarst waters. Surface waters are grouped around the lake waters and are found in some of the drains of the perimeter gallery. Infiltration of surface water can be found in the drains of the right side and in the perimeter gallery.

Table 1 Assignment of supplementary elements with respect to hydrological season (low water to high water periods)

Point	Group
3	3 → 1
6	2 → 4
12	4 → 3
13	4 → 3
15	4 → 1
19	4 → 1
21	1 → 4
22	1 → 3
25	3 → 4
26	4 → 1
29	1 → 2

Group 1 infiltration water; *group 2* saturated zone water, *group 3* shallow water, *group 4* epikarstic water

3.1.2 Seasonal Effect

DFA enables displaying, analyzing and above all predicting, using a set of standardised variable set, belonging to a group of individuals to predefined groups. It intends to compare, within a statistical population separated in a priori separated groups, intergroup variance to intragroup variance. In the framework of our study, 75 samples have been dispatched into principal and supplementary individuals. In order to have equally weighted belonging groups, only four principal individuals have been defined in each pole (Mudry 1991). The 59 other samples have been declared as supplementary, with the aim of classifying them into the different poles (Group 1 infiltration water; group 2: saturated zone water, group 3: surface water, group 4: epikarstic water), according to the hydrological season (Table 1) The supplementary individuals which have been assigned are mainly situated in the perimeter gallery (points 12–29). In a general way, points declared in the ‘epikarstic water’ group have been reassigned either in the ‘infiltration water’ or ‘shallow water’ groups for the winter samples, which indicates inflows from different origins and transfer time, with respect to seasons. For any other point, there is no assignment.

The variable diagram (Fig. 3a) displays an opposition along axis 2 between a groundwater pole (Mg) and a surface water one (Na, Cl and NO₃). Along axis 1, infiltration pole is opposed to epikarst one. Individuals are classified according to these poles (Fig. 3b), with a very noticeable dispersion around the pole for the points ‘supp./epikarst’, ‘supp./infiltration superficial water’ and part of points ‘supp./saturated zone water’, which expresses influence of the other poles. DFA evidences mixtures between various poles. Epikarst pole is the lowest classified one, because bicarbonates are present in each pole.

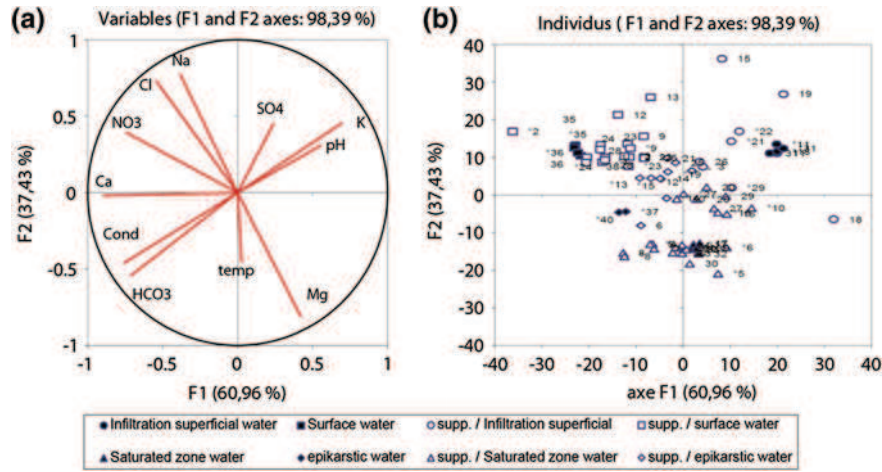


Fig. 3 Discriminant analysis (DFA) of the samples taken into the abutments and the drains of the dam and the lake. **a** Diagram of variables. **b** Diagram of individuals (°1: June 2002 campaign, 1: March 2004 campaign). $N = 4 \times 4$, 59 supplementary elements

3.2 Hydrodynamic Behaviours

The correlation between concentrations of chloride versus magnesium is used to distinguish three groups of drains according to their flow type (Fig. 4):

- drains that are directly influenced by the lake (chloride concentrations above 3.8 mg/L, and magnesium concentrations below 5 mg/L). These drains are characterised by circulation of water from the lake, with short residence time;
- drains that are influenced by water of the saturated zone (chloride concentrations below 2 mg/L, and magnesium concentrations above 17 mg/L), which are typical of groundwater circulation with a long residence time;
- drains that have chloride and magnesium concentrations in between the previous values, which correspond to water mixtures between lake and groundwater along the drains.

4 Effect of Lake Level Variation

Both in winter and in summer, we differentiate three cases in this area:

- drains directly influenced by rapid transit of the lake;
- drains directly influenced by a slow water transit from deep reservoir, bearing the signature of water-rock carbonate interactions with a long residence time;
- drains influenced by mixing between lake and deep reservoir waters.

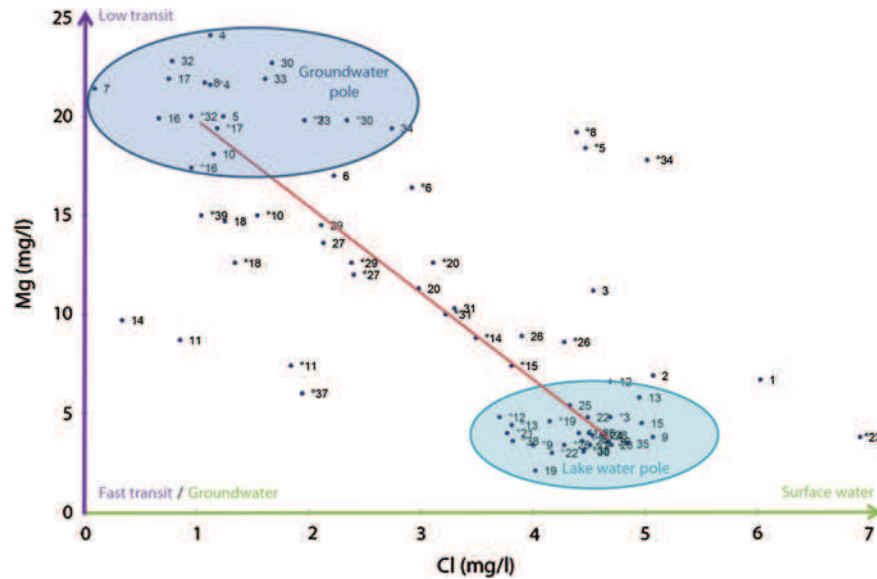


Fig. 4 Correlation between chloride and magnesium contents (mg/L) of samples taken into the abutments and the drains of the dam and the lake

In summer (Fig. 5a), only five drains are influenced by rapid transit of the lake waters. In this season, the area of influence of the rapid transit of the lake waters affects mainly drains upstream of the dam, and the closest one. The mixing zone between lake water and groundwater is close to the foot of the arch dam. Only drains beneath the stilling basin are not influenced by the lake. In winter (Fig. 5b), the area of influence of the rapid transit of the lake extends to drains a little more distant than the previous one, but still very close to the foot of the arch. Then the waters of the lake are mixed in the deep aquifer, and only drains beneath the stilling basin are not influenced by the lake (similar to winter results).

So the difference between winter and summer hydrodynamic behaviour comes from the downstream propagation of the influence zone of lake waters. When the reservoir is full and the dam is cold (high water period), arch moves downstream and the 'crack open', spreading the lake water in the basin.

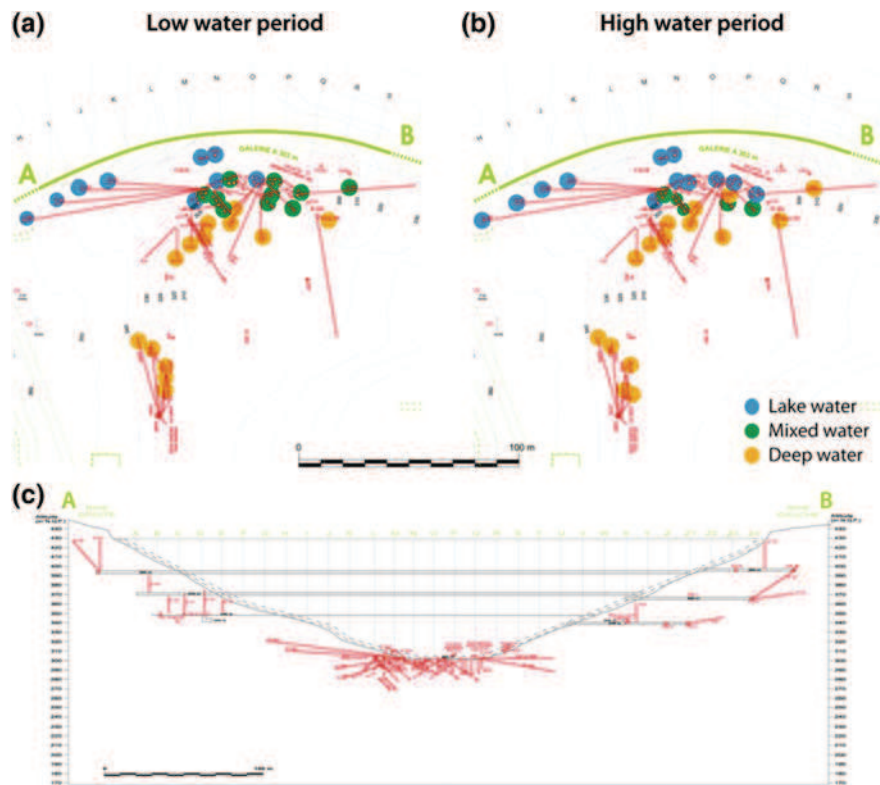


Fig. 5 Identification of drains sensitive to the zone of influence of lake waters. **a** Low water period (June 2002); **b** High water period (March 2004), **c** cross section of the dam and localization of a part of drain network

5 Conclusion

This hydrochemical investigation enables defining water typologies in a lowly contrasted environment, due to the common carbonated context, and providing a conceptual model of water fluxes within the dam.

Tracers highlighted by CPA and DFA enable to classify water types previously described in three groups: (i) recent waters, with a short residence time (dam reservoir water), (ii) 'old' waters, with a large residence time (deep groundwater) and (iii) intermediate waters, originating from mixtures between both components. Water infiltrations in the Vouglans dam's abutments originate predominantly from the lake upstream of the dam. On both banks, the shallowest perched groundwaters, especially the saturated layers situated between 395 and 410 m a.s.l. right bank are partly recharged by surface infiltrations, and partly from the lake leakages. Deeper groundwaters, and groundwater of the bottom of the valley are

recharged only by the lake or by underground inflows from the perched groundwaters. Hydraulic circulations through the foundations are well characterised. The significant seasonal effect observed at the wall footer or the designation of drains ‘intercepting the upstream fissure in any season’ or ‘only cold arch /full reservoir’ is made possible by hydrochemical measurements.

Acknowledgments This work was financed by EDF. We gratefully acknowledge G. Castanier (Service Géologie Géotechnique DIN/CEIDRE—Département TEGG Aix en Provence Cedex).

References

- Charlier JB, Bertrand C, Mudry J (2012) Conceptual hydrogeological model of flow and transport of dissolved organic carbon in a small Jura karst system. *J Hydrol* 460–461:52–64. doi:10.1016/j.jhydrol.2012.06.043
- Chaudhuri S, Clauer N, Semhi K (2007) Plant decay as a major control of river dissolved potassium: a first estimate. *Chem Geol* 243:178–190
- De Waele J (2008) Interaction between a dam site and karst springs: The case of Supramonte (Central-East Sardinia, Italy). *Eng Geol* 99:128–137
- Griffioen J (2001) Potassium adsorption ratios as an indicator for the fate of agricultural potassium in groundwater. *J Hydrol* 254:244–254
- Käss W (1998) Tracing techniques in hydrogeology. A.A. Balkema, Rotterdam, p 518
- Kendall C, McDonnell JJ (eds) (1998) Isotope tracers in catchment hydrology. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 839p
- Milanovic P (2002) The environmental impacts of human activities and engineering constructions in karst regions. *Episodes* 25(1):13–21
- Milanovic P (2004) Water resources engineering in karst. CRC Press, Boca Raton, p 328
- Mudry J (1991) L’analyse discriminante, un puissant moyen de validation des hypothèses hydrogéologiques. *Revue des Sciences de l’Eau (Québec - Paris)* 4:19–37
- Mudry J, Andreo B, Charmoille A, Liñan C, Carrasco F (2008) Some applications of geochemical and isotopic techniques to hydrogeology of the caves after research in two sites (Nerja cave-Spain, and Fourbanne spring system-French Jura) *internat. J Speleo* 37(1):67–74
- Parkhurst DL, Appelo CAJ (1999) User’s guide to PHREEQC (version 2), a computer program for speciation batch reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations. Water resources research investigations report 99-4259, 321p
- Plata Bedmar A, Araguas Araguas L (2002) Detection and prevention of leaks from dams. A.A. Balkema Publishers, Rotterdam, p 419
- Silar J (1988) Can water losses from reservoirs in karst be predicted? In: Yuan D (ed) *Proceedings of the international association of hydrogeologists*, vol 2. IAHS Publication No. 176, Wallingford, pp 1148–1152

C. Bertrand, A. Vallet, and J. Mudry

Abstract

Water chemistry is a very fine signal which allows fine location in time and space of the arrival of infiltration water inducing mechanical instability pulses of the landslide. This tool is designed to understand the complex relationship between chemical weathering, hydromechanical changes and weakening/motion of the unstable rock slope. For this purpose, a hydrogeochemical groundwater monitoring has been established since 2010 on the site of Séchilienne (France). Electrical conductivity is representative of the chemical signal generated by the degradation of the massif. The continuous measurement of this parameter is relevant to the site of Séchilienne and can replace chemical monitoring. The benefit of acquiring this data is threefold: real-time measurements, with a short time step, and inexpensive implementation work, enabling to use it as a tool for risk management.

Keywords

Groundwater monitoring • Electrical conductivity • Water chemistry • Risk management

383.1 Introduction

Water chemistry is a very acute signal which allows fine location in time and space of the arrival of infiltration water inducing mechanical instability pulses of the landslide. Chemical measurements have been performed on several unstable slopes. For example, Binet (2006), Binet et al. (2009) showed that the measurement of sulfate concentrations allowed locating in time and space the arrival of infiltration water inducing mechanical instability pulses of the La Clapière landslide (Southern Alps). In this case, the measurement of sulfate concentrations therefore meets the criteria of an observable in a measurement observatory. Nevertheless, there arises the problem of continuous acquisition of this parameter or any other chemical parameter correlated to the mechanisms that control the gravitational

movements. Indeed, at present, there is no device that allows a continuous acquisition of chemical parameters, with good selectivity and good resolution. On the other side, it is possible to make indirect measurements, which is that of electrical conductivity of water, easily measured continuously. Indeed, the electrical conductivity is related to mineralization of water, above all major elements. It is necessary to correlate electrical conductivity with the major ion concentrations. If we do not currently have a sufficient chronicle of physical-chemical data at La Clapière (conductivity, temperature, pH and major ion concentrations) this is not the case for Séchilienne (Northern Alps) where all these parameters are monitored continuously for electrical conductivity, and measured with a 4-day time step for chemistry since 2010. In this context, it is proposed to define chemical observables that meet this goal by using chronicles of physical-chemical data in three points of the recharge area. The aim is to better understand the role of chemical weathering of the rock and its effects, and to use this alteration as a marker of unstable slope destabilization.

C. Bertrand (✉) · A. Vallet · J. Mudry
OSU-THETA—UMR6249 Chrono-Environnement,
CNRS—Université de Franche-Comté, 16 route de Gray,
25030 Besançon cedex, France
e-mail: catherine.bertrand@univ-fcomte.fr

383.2 Background and Method

383.2.1 Network Monitoring and Hydrochemical Survey

The selection of the monitoring network is based on a tracer test conducted in 2002 by the University of Franche-Comté. Despite the field constraints (strongly anthropized catchment area to the East of the instability, and lack of active springs on the unstable slope), two points were identified. They seem to better frame the flow mechanisms of the Séchillienne's slope aquifer, which hydrodynamic behavior influences destabilization (Fig. 383.1).

These are Fonafrey spring (FON) and a water outlet issuing from a fissure in the survey gallery (G710) for which instrumentation was implemented (Vallet 2012). The other outlets are monitored periodically, with a three-month sampling rhythm. An autosampler (major cations and anions), a OTT probe (temperature, pressure, conductivity), a weir-gauge (flow) were installed in each of these three points. The measurements are made on short time-steps (4 days for the water sampler, 5–30 min for probes), that can be modified to fit the aquifer recharge conditions. At each field campaign (every 3 months), a sampling of all springs is performed, and water chemistry is analyzed. The measured parameters are temperature, electrical conductivity, pH and major cations and anions. During these campaigns, bicarbonate ions are also analyzed in the laboratory within 48 h after water samples collection. The specific electrical conductivity measurements, carried out on the three points, are used to check the validity of the continuous measurements, and to recalibrate them if needed. The displacement of the unstable slope is also monitored by measurement stations based on different technologies (gauges, radar, infrared, inclinometers and GPS). These stations are located throughout the slope, and data collection is continuous.

383.3 Results

383.3.1 Relationship Chemistry-Electrical Conductivity

Electrical conductivity reflects water mineralization. A multiple linear regression was performed to determine the major ions that contribute mostly to the water mineralization, and then to changes in the electrical conductivity. In the case of the G710, electrical conductivity is correlated with SO_4 (0.844), Ca (0.731) and Mg 0.709). Temporal variations in electrical conductivity clearly represent the concentrations of sulfates. The multiple linear regression was performed with the chemical data of the 15-point campaigns, spread over 3 years. The coefficients of determination are significant for sulfate ($R^2 = 0.712$) and to a lesser extent for calcium ($R^2 = 0.534$) and magnesium ($R^2 = 0.503$).

383.3.2 Relationship Chemistry-Precipitations

Figure 383.2 shows sulfate concentrations *versus* time, in G710 and FON waters. In this graph, the effective rainfall is also represented as a function of time. The available soil water storage capacity used for calculating effective rainfall is 105 mm (Vallet et al. 2014).

Sulfate concentrations vary seasonally. Concentrations decrease in the rainy season and increases during the dry season (e.g. April–August 2011). This trend is more pronounced for sulfate concentrations resulting from FON. FON drains rapidly water circulating in fault zones. The medium is very reactive, and chemistry is influenced by dilution (high water period) and water-rock interaction (low water period). The unstable slope in turn is recharged by a large area, although the contribution of remote flows seems minor compared to local infiltration. The G710 drains a rapid

Fig. 383.1 Site map and monitoring network: *green circle* continuous monitoring; *black circle*: ponctual monitoring

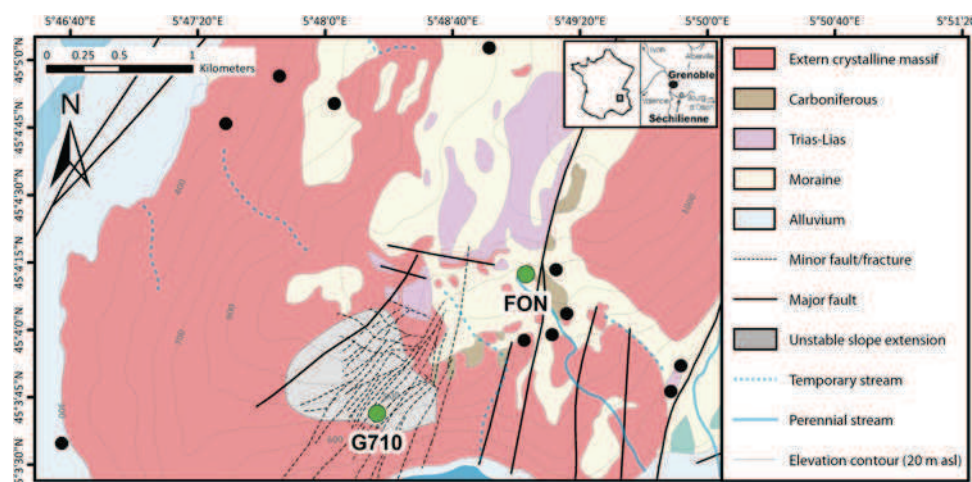
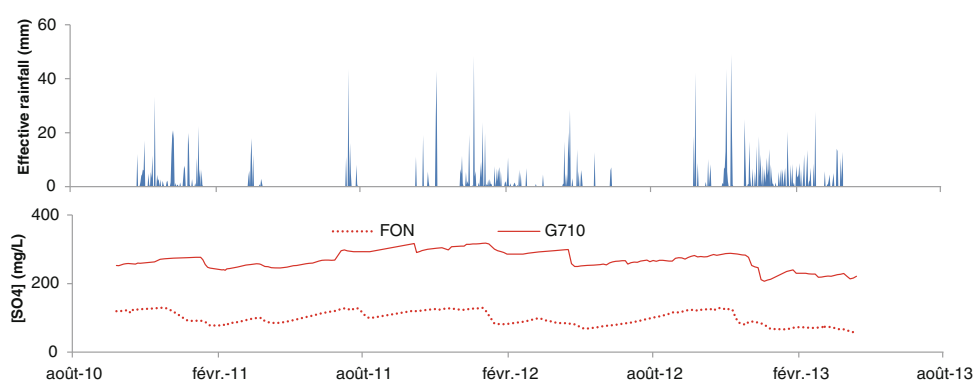


Fig. 383.2 Effective rainfall and seasonal variations in sulfate concentrations (mg/l) from gallery G710 and FON waters



water flow through fault zones (Vallet 2012; Bertrand et al. 2013). In this area, sulfate concentration can be explained by the groundwater flowing in widely open and transmissive with constant opening and closing of fissures, which modify water-rock interactions. Water chemistry is characterized by a more or less rapid circulation, explaining the seasonal variations and the water-rock interaction with a destructured environment, explaining the increasing concentration trend of chemical elements.

383.3.3 Relationship Chemistry-Degradation of the Massif

If sulfate concentrations measured at FON are influenced by recharge, and the concentrations of the same ion are increasingly influenced by the water-rock interaction in the output point in G710. Then the difference between both signals reflects the influence of rock weathering only.

The displacement signal is correlated to the sulfate signal: each increase in displacement corresponds to an increase in sulfate concentration, which follows a synchronous lowering of both parameters (Fig. 383.3).

During the low activity period of the massif, sulfates decrease with time. During the reactivation of the massif, sulfate concentrations increase, and then decrease again. These sulfate concentration changes are explained by their origin, namely the alteration of pyrite mineral that oxidizes in the atmospheric redox conditions. The oxidation of pyrite

creates a “protective” surface which slows down alteration, resulting in a decrease in sulfate concentrations in water at constant pyrite surface. Upon reactivation of the movement, two phenomena may occur: (i) the movement creates new fissures in the massif, providing new surfaces for pyrite alteration; (ii) the movement creates crushed zones containing oxidized pyrite which shatter into smaller minerals but featuring fresh surfaces to weathering.

383.4 Conductivity as Reliable Observable Data of Unstable Slope

Electrical conductivity measured in the gallery G710 is correlated with calcium, magnesium and sulfate. The temporal variations of these ion concentrations are dependent on two main factors: (i) water circulation in permeable media, that promotes direct infiltration and chemical water-rock interaction; (ii) degradation of the unstable slope. Nevertheless, there arises the problem of continuous acquisition of this parameter, or any other chemical parameter correlated to the mechanisms that control the gravity movements. Indeed, at present, there is no device that allows a continuous acquisition with good selectivity and good resolution of chemical parameters. By against, it is possible to make an indirect measurement, which is that of the electrical conductivity of water, easily measured on a continuous base. Indeed, the electrical conductivity is correlated to major element mineralization. Figure 383.4 shows the temporal

Fig. 383.3 Difference in the measured sulfate concentrations in G710, and FON (G710-FON: red curve). Displacement measured at extensometer A13 (black curve)

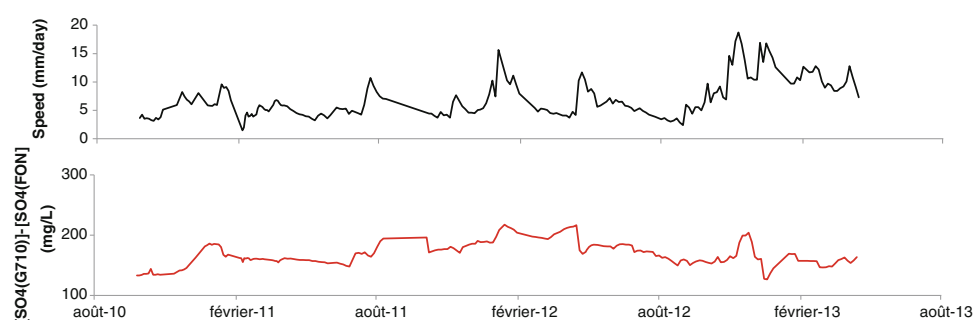
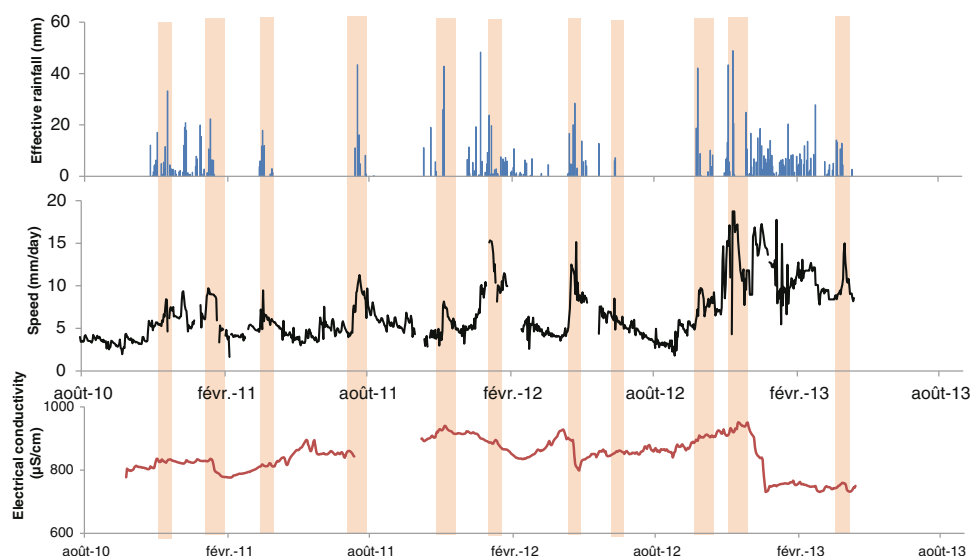


Fig. 383.4 Temporal variations of effective rainfall, electrical conductivity measured in the gallery and displacement measured by extensometer A13



variation of the measured electrical conductivity in gallery G710, and simultaneously the time variation of displacement measured by the extensometer A13. The synchronous effective rainfall, conductivity and displacement peaks are distinguished by the red areas (Fig. 383.4).

The conductivity and displacement curves display the same shape, namely an increase in conductivity during an unstable slope event, and a decrease when the slope is not reactive. The maximum conductivity peaks and maximum displacement peaks are not synchronous, the latter being always subsequent. The lack of electrical conductivity data for the period July–October 2012 cannot enable estimating a reliably delta. The delta between other peaks range between 16 and 25 days during the period September–January 2010–April 2012, and between 4 and 8 days beyond this period. This decrease in delta is due to the fact that from October 2012, the reactivity of the unstable slope accelerated to a climax in December 7, 2012. This behavior results in a sharp increase in the electrical conductivity, reaching a value of 945 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in November 26, 2012, which is the highest value of the recording from September 2010, with a 11-day shift between both signals.

Thereafter, the conductivity signal stabilizes around an average value of 730 $\mu\text{S}/\text{cm}$, which represents by against the lowest value recorded since monitoring began. This can be explained by the fact that the strong displacement activity in December 2012 has sufficiently damaged the unstable slope to change the hydrodynamic conditions of the environment; it's as if the medium was more interconnected, thus increasing the drainage around the faulted network surrounding the gallery point. Unfortunately we have no flow measurements which could confirm this hypothesis.

383.5 Conclusion

Water chemistry is a very acute signal which allows location in time and space of the arrival of infiltration water inducing mechanical instability pulses of the landslide.

Chemical monitoring implemented in Séchilienne allowed to connect chemical signal, including sulfate concentrations, to deformation. The measured conductivity is mainly explained by sulfate concentration.

Nevertheless, there arises the problem of continuous acquisition of this parameter or any other chemical parameter correlated to the mechanisms that lead gravitational movements. Indeed, at present, there is no device allowing a continuous acquisition of chemical parameters with good resolution.

The electrical conductivity is representative of the chemical signal generated by the degradation of the massif. The continuous acquisition of this parameter is relevant to the site of Séchilienne and can replace chemical monitoring. The benefit of acquiring this data is threefold: (i) real-time measurements, with a short time step; (ii) inexpensive implementation work; (iii) enabling to use it as a tool for risk management.

In the framework of the Unstable Slope Movement Observatory (OMIV), Chrono-Environment pursues acquiring long-term field measurements in the Séchilienne site.

References

- Bertrand C, Marc V Vallet A, Mudry J, Schmitt AD (2013) Apport de l'hydrogéochimie pour la caractérisation des mouvements gravitaires Journées de Aléas Gravitaires, Grenoble

- Binet S (2006) L'hydrochimie, marqueur de l'évolution à long terme des versants montagneux fracturés vers les grands mouvements de terrain. Thèse de l'Université de Franche-Comté, p 214
- Binet S, Spadini L, Bertrand C, Guglielmi Y, Mudry J, Scavia C (2009) Variability of groundwater sulfate concentration in fractured rock slope: a tool to identify active unstable areas. *Hydrol Earth Syst Sci* 13:2315–2327
- Vallet A (2012) Synthèse des deux premières années de thèse présentée devant le comité de pilotage
- Vallet A, Bertrand C, Fabbri O, Mudry J (2014) A new method to compute the groundwater recharge for the study of rainfall-triggered deep-seated landslides—application to the Séchilienne unstable slope (western Alps). *Hydrol Earth Syst Sci Discuss* 11:6343–6403. doi:[10.5194/hessd-11-6343-2014](https://doi.org/10.5194/hessd-11-6343-2014)